



Sara Isabel Martins Canaveira

Licenciada em Conservação e Restauro
Faculdade de Ciências e Tecnologia
Universidade Nova de Lisboa

**A Capela de S. João Baptista: O esplendor
do mosaico vítreo
- Caracterização dos elementos colorantes -**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Conservação e Restauro

Orientador: Doutora Vânia Solange Muralha, FCT-UNL
Co-orientador: Mestre Susana Xavier Coentro, FCT-UNL;
Professor Carlo Stefano Salerno, ISCR – Università di Roma
Tor Vergata



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Novembro de 2012

A Capela de S. João Baptista: o esplendor do mosaico vítreo - Caracterização dos elementos colorantes –

© Sara Canaveira, FCT-UNL, UNL

A Faculdade de Ciencias e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa tem o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

AGRADECIMENTOS:

Em primeiro lugar quero começar por agradecer à minha orientadora Doutora Solange Muralha, por todos os ensinamentos e apoio ao longo deste trabalho.

À minha co-orientadora, Dra. Susana Coentro, por todo o apoio durante este trabalho.

Ao Museu de São Roque na pessoa da sua directora Doutora Teresa Morna, por ter permitido que este estudo fosse possível.

Ao meu co-orientador o Professor Carlo Stefano Salerno, pela ajuda, simpatia e boa disposição. Grazie mille per tutto!...

Ao Doutor António Candeias e Doutor José Mirão pela ajuda relativa ao SEM-EDS.

À engenheira Catarina Miguel pela ajuda prestada relativamente à técnica de μ -FTIR.

À Ana Maria (DCR), por todas as ajudas prestadas, especialmente em relação à extensão do seguro escolar.

À Cremilde pela ajuda e simpatia.

À Emilia Rizza, à Martina Bocconi, à Serena Dominijanni, à Nina Covello, à Aurélia Colosimo, à Maria Claudia Tocci, à Valentina Forte e à Valeria Bruschi, por todos os momentos de boa disposição que me proporcionaram, e por todas as ajudas (per ogni momento di allegria e per tutto l'aiuto...Grazie mille!).

Às minhas colegas de curso Alexandra Rodrigues e Rita Araújo, pelas ajudas prestadas, pelo companheirismo e por todo o apoio desde o início deste trabalho. E claro, pelas aventuras em Istambul.

Agradeço a todos os meus amigos que me “aturaram” não só durante este ano, mas durante os últimos cinco anos de curso. Pelo apoio demonstrado e pela amizade.

Agradeço também ao meu namorado por todo o apoio e por estar sempre presente nas horas de maior aperto.

Por fim, agradeço aos meus pais, que me proporcionaram este curso, pelo apoio sempre presente e pela força para continuar em frente. Por aturarem os meus maus humores especialmente durante o último ano, e por estarem sempre presentes quando preciso deles.

RESUMO

Estudou-se um conjunto de fragmentos de tesselas de vidro, do século XVIII, de produção italiana, retiradas dos painéis e pavimento da capela de S. João Baptista, na Igreja de S. Roque em Lisboa. Esta obra não encontra paralelo no território nacional e apresenta poucos exemplares em Itália, terra natal do vidreiro responsável pelo fabrico dos mosaicos, Alessio Mattioli.

Este estudo surgiu devido à integração da autora na equipa italiana de restauro dos painéis de mosaicos, onde surgiu também a necessidade de uma caracterização morfológica e química destes materiais, especialmente dos elementos colorantes. A caracterização analítica pretendeu não só averiguar a técnica de produção, visto que este tipo de mosaico apenas teve um estudo preliminar em 2008, mas também investigar a corrosão que algumas cores em particular exibiam. A abordagem utilizada foi de natureza multi-analítica, incluindo a espectroscopia de fluorescência de raios X dispersiva de energias (μ -EDXRF), a microscopia de Raman, a microscopia electrónica de varrimento com microanálise de raios X (SEM-EDS), e a microscopia óptica.

Os resultados analíticos indicaram que todas as amostras retiradas são constituídas por um vidro essencialmente plúmbico e que na maioria das cores analisadas existe um vidro base branco, cuja cor é conferida pelo antimoniato de cálcio ($\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$). Os principais colorantes identificados são o cobre na forma de cuprite (Cu_2O) para os vidros vermelhos, laranjas, rosas e castanhos, o óxido de cobre na cor verde, o óxido de cobalto na cor azul e o óxido de manganês na cor roxa. A cor amarela é obtida através de um óxido ternário cuja estrutura molecular é similar ao pigmento amarelo de Nápoles (antimoniato de chumbo, $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$) mas apresenta-se numa estrutura designada como óxido ternário ($\text{Pb}_2\text{Sb}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_{7-x/2}$). O terceiro elemento constituinte não foi inequivocamente identificado mas existem algumas evidências que possa ser o estanho. Este pigmento amarelo foi responsável também pela coloração nas cores laranja, castanho e rosa, juntamente com a cuprite.

As cores laranja, castanho e rosa apresentavam uma camada negra lateral designada na literatura como “scorzetta”. E este trabalho visou também caracterizar a natureza desta camada. Verificou-se que a camada negra é constituída essencialmente por tenorite (CuO), formada pelo contacto do vidro com o ar durante a sua produção.

A corrosão observada nas amostras de cor vermelha, rosa e laranja deve-se a processos de lixiviação do vidro e à formação de uma camada cinzenta, devido à reacção entre os iões de chumbo extraídos.

Termos chave: Mosaico de vidro; Tesselas de vidro; Alessio Mattioli; Igreja de S. Roque

DIVULGAÇÃO DO TRABALHO

Do presente trabalho resultaram duas comunicações:

- Sara Canaveira; Vânia S. F. Muralha; Susana Coentro; Carlo Stefano Salerno; Teresa Morna; António Candeias; José Mirão; *Study of 18th century glass mosaics: the reds and carnagionni of Alessio Mattioli in 2nd International Congress Chemistry for Cultural Heritage*; 9-12 Julho 2012, Istambul/ Turquia [comunicação oral].

- Vânia S. F. Muralha; *Análise científica dos mosaicos da capela* no “ciclo de conferências temáticas sobre a capela de S. João Baptista”; 3 Maio 2012, Lisboa [comunicação oral].

ABSTRACT

A set of glass tesserae samples, from the 18th century Chapel of Saint John Baptist (panels and pavement), were analytically analysed. This chapel is located in the Church of Saint Roch, Lisbon. The glass mosaic panels and pavement, of Italian production, comprise a unique work of art in the Portuguese territory, with very few examples in Italy, birthplace of the glass maker responsible for the mosaics, Alessio Mattioli.

This study came about when the author of the thesis joined the Italian team responsible for the restoration of the glass mosaic panels and pavement. It was felt that a thorough morphological and chemical study, namely of the colorant elements, was in order. This analytical strategy coveted the determination of the production technique and the nature of the degradation exhibited by some colours. Prior to this study, in 2008, there was only another study, focused on the degradation process. Our multi-analytical strategy included energy dispersive X-ray fluorescence spectroscopy, Raman microscopy, scanning electron microscopy with X-ray microanalysis and optical microscopy.

The analytical results indicate a lead glass composition for all the samples, and the vast majority of the analysed colours contain a white glass as a base composition. The opacity of the white glass is given by calcium antimonate ($\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$). The main colorants were as follows: cuprite (Cu_2O) for the red, orange, pin and brown glass, copper oxide for the green glass, cobalt oxide for the blue colour and manganese oxide for the purple colour. The yellow colour is given by a compound with a molecular structure similar to the yellow pigment Naples Yellow (lead antimonate, $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$), but with a structure named triple oxide ($\text{Pb}_2\text{Sb}_{2-x}\text{X}_x\text{O}_{7-x/2}$), where X is usually Sn or Zn. The third element was not unequivocally identified but the data suggest the element tin. This yellow pigment was also responsible for the colour component in the orange, brown and pink glasses.

The orange, brown and pink colours showed a black lateral layer, named in the literature as “scorzetta” that was also analysed. Our results showed that this layer is made of tenorite (CuO), a consequence of the exposure of the glass to the atmosphere during its production.

The degradation exhibited by the red, pink and orange glasses follows a typical process of glass weathering (leaching of alkali ions from the glass) and the formation of a greyish layer.

Keywords: Mosaic glass; Tesserae glass; Alessio Mattioli; S. Roque Church

PUBLICATIONS:

From this work resulted in two papers:

- Sara Canaveira; Vânia S. F. Muralha; Susana Coentro; Carlo Stefano Salerno; Teresa Morna; António Candeias; José Mirão; *2nd International Congress Chemistry for Cultural Heritage*; 9-12 July 2012, Istanbul/ Turkey [oral communication].
- Vânia S. F. Muralha; *Análise científica dos mosaicos da capela* in “ciclo de conferências temáticas sobre a capela de S. João Baptista”; 3 May 2012, Lisbon [oral communication].

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS:	V
RESUMO	VII
DIVULGAÇÃO DO TRABALHO	VII
ABSTRACT	VIII
PUBLICATIONS:	VIII
ÍNDICE	IX
ÍNDICE DE FIGURAS	XI
ÍNDICE DE TABELAS	XIII
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS:	XV
1. INTRODUÇÃO HISTÓRICA	- 1 -
1.1. A Igreja de S. Roque	- 1 -
1.2. A Capela de S. João Baptista	- 1 -
1.3. Os mosaicos vítreos da capela de S. João Baptista	- 3 -
1.4. Receituário de Alessio Mattioli	- 6 -
2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	- 9 -
2.1. Amostras estudadas	- 9 -
2.2. Técnicas de observação e análise	- 9 -
3. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	- 11 -
3.1. Caracterização química das tesselas	- 11 -
3.2. Vidro Branco	- 16 -
3.3. Vidro Amarelo	- 17 -
3.4. Vidro Vermelho, laranja, rosa, castanho	- 18 -
3.5. Vidro Verde	- 22 -
3.6. Vidro Azul	- 23 -
3.7. Vidro Roxo	- 24 -
3.8. Scorzetta	- 24 -
3.9. Camada de corrosão	- 26 -
4. CONCLUSÃO	- 30 -
5. BIBLIOGRAFIA	- 32 -
ANEXO 1	- 34 -
ANEXO 2 – DESCRIÇÃO DOS PAINEIS E PAVIMENTO	- 36 -
ANEXO 3 – CONSERVAÇÃO E RESTAURO	- 42 -
Campanhas de beneficiação da Igreja de S. Roque	- 42 -
Estado de conservação dos mosaicos vítreos	- 42 -
Procedimento de conservação e restauro	- 49 -
Considerações finais	- 53 -
ANEXO 4 – AMOSTRAS ESTUDADAS	- 56 -
ANEXO 5 – MAPEAMENTO DA LOCALIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	- 58 -
ANEXO 6 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS PADRÕES UTILIZADOS EM μ -EDXRF	- 60 -

ANEXO 7 – CERAS COLORIDAS	- 62 -
BIBLIOGRAFIA ANEXOS.....	- 66 -

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 – Paine lateral (lado da epístola) “ <i>Pentecostes</i> ”	- 2 -
Figura 1.2 – Esfera armilar do pavimento em campo elíptico.	- 2 -
Figura 1.3 – a) Processo de corte das tesselas; b) Tesselas depois de cortadas; c) Pormenor de das tesselas de um painel e cera colorida entre as mesmas.	- 4 -
Figura 1.4 – Diagrama resumido dos componentes que se pensa terem sido usados por Mattioli [8].	- 6 -
Figura 2.1 – Fragmentos de tesselas de diferentes cores.	- 9 -
Figura 3.1 – Razão entre os teores de PbO e SiO ₂ (%m/m).....	- 11 -
Figura 3.2 – (a) Imagem da superfície da amostra C13, (b) cristais brancos de antimoniato de cálcio e (c) espectro EDS correspondente à análise dos cristais brancos.	- 16 -
Figura 3.3 – Espectro de μ -Raman do antimoniato de cálcio Ca ₂ Sb ₂ O ₇ (amostra c13)	- 16 -
Figura 3.4 – Imagem de microscopia óptica da tessela P10.....	- 17 -
Figura 3.5 – Espectros de μ -Raman da tessela P10, de óxidos ternários com uma estrutura A ₂ B ₂ O ₆ O' tendo na sua composição Pb (a) e Sb (b).	- 17 -
Figura 3.6 – Tessela C21 observada por microscopia óptica.	- 18 -
Figura 3.7 – Espectro de μ -Raman da Cuprite.....	- 18 -
Figura 3.8 – a) Imagem de microscopia óptica da amostra A5; b) Imagem de SEM-BSE com as estruturas cristalinas observadas também em microscopia óptica e com a composição elementar em Cu dentro e fora das estruturas.	- 19 -
Figura 3.9 – a) Imagem de SEM-BSE da amostra A5; b) Mapa de raios X do cobre; c) Mapa de raios X do chumbo	- 20 -
Figura 3.10 – a) Espectro de μ -Raman da hematite (Fe ₂ O ₃); b) do quartzo (SiO ₂); c) da anatase (TiO ₂). - 20 -	- 20 -
Figura 3.11 – Tesselas laranjas analisadas sob microscopia óptica; a) A2 (associada a uma carnação); b) C18 (amostra laranja)	- 20 -
Figura 3.12 – a) Espectros de μ -Raman da tenorite; b) da cassiterite; c) cloreto de cobre semelhante à Eriocalcite.	- 21 -
Figura 3.13 – Tessela castanha P6 analisada sob microscopia óptica.....	- 22 -
Figura 3.14 – a) Tessela P9 analisada sob microscopia óptica; b) Tessela C5 observada sob microscopia óptica.	- 22 -
Figura 3.15 – Imagem de SEM (amostra C2) que revela uma morfologia bastante heterogénea. Foi identificado por EDS cálcio e estanho (a)	- 23 -
Figura 3.16 – Mapa de raios X com a identificação de cristais de Sn numa matriz de Cu.	- 23 -
Figura 3.17 - Tessela C22 analisada sob microscopia óptica.	- 23 -
Figura 3.18 – (a) Imagem BSE da tessela C22; (b) mapa de raios X do antimónio.	- 23 -
Figura 3.19 - Tessela C19 analisada por microscopia óptica.	- 24 -
Figura 3.20 – Espectro de μ -Raman da forsterite	- 24 -
Figura 3.21 – a) Tessela B6 com <i>scorzetta</i> na posição em que é aplicada no painel; (b) Imagens de MO de três tipos de <i>scorzetta</i> com diferentes colorações na amostra B6, (c) A1 e (d) C18.....	- 25 -
Figura 3.22 - (a) Imagem de microscopia óptica; (b) imagem SEM-BSE; (c) mapa de raios-X do cobre, onde se observam as três camadas distintas na <i>scorzetta</i> da tessela B6.....	- 25 -
Figura 3.23 – Gráfico da comparação entre o teor de óxido de cobre na <i>scorzetta</i> e no corpo do vidro, calculada por μ -EDXRF.	- 26 -
Figura 3.24 - Pormenor do painel “Baptismo de Cristo” onde se observam dois conjuntos de tesselas com uma camada de corrosão cinzenta.	- 26 -
Figura 3.25 – Amostras A1 (a), A3 (b) e A4 (c), onde se observa a camada de corrosão cinzenta e, na amostra A3, depósitos de tonalidade amarela na superfície.	- 26 -
Figura 3.26 – (a) Imagem BSE da superfície corroída da tessela A1, e respectivos mapas de raios X do enxofre e silício (b), e do chumbo (c).	- 27 -
Figura 3.27 – Imagem BSE de uma secção da tessela A3 (a) e mapas de raios X do (b) silício, (c) cloro, (d) cálcio, (e) cobre e (f) chumbo	- 27 -

Figura 3.28 – Espectro do sulfureto de cobre **(a)**; da Calcite (C), gesso (G) e sulfato de bário (B) **(b)**; do sulfato de chumbo **(c)**..... - 28 -

INDICE DE TABELAS

Tabela 1: Composição das tesselas, em óxidos (%m/m), obtida por μ -EDXRF. - 13 -

Tabela 2: Identificação dos compostos detectados por μ -Raman - 15 -

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS:

EDXRF	Espectrometria de Fluorescência de Raios X Dispersiva de Energias
FCT-UNL	Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
SEM-EDS	Microscopia Electrónica de Varrimento com Espectrometria de Raios X por Energias Dispersivas

1. INTRODUÇÃO HISTÓRICA

A igreja de S. Roque em Lisboa apresenta uma obra absolutamente ímpar no território português: um tríptico e o pavimento em mosaicos de vidro pertencentes à Capela de S. João Baptista, datados do século XVIII. A presente dissertação centra-se na caracterização físico-química dos mosaicos vítreos, nomeadamente nos seus materiais colorantes, de forma a caracterizar a técnica de produção.

1.1. A Igreja de S. Roque

A igreja de S. Roque foi fundada pela Companhia de Jesus¹ e situa-se na cidade de Lisboa. Data da segunda metade do século XVI (Março de 1555) e a sua fachada apresenta uma simplicidade de linhas rectas (Figura 1 – Anexo 1) [1][2]. Grande parte das igrejas jesuítas espalhadas pelo mundo apresentam bastantes semelhanças na sua estrutura arquitectónica, mas sabe-se que a igreja de S. Roque teve como modelo a igreja de Jesus em Roma, (também pertencente à Companhia de Jesus) [1] [3]. Relativamente à igreja de S. Roque, a fachada que se apresenta actualmente não é a original, mas sim uma reconstrução realizada após o grande terramoto de 1755 em Lisboa. Toda esta igreja constitui um dos mais belos monumentos de estilo jesuítico² em Portugal, dono de uma grandeza impressionante, onde se destaca a existência de apenas uma nave bastante extensa e larga, com paredes revestidas de quadros. É composta por quatro capelas de cada lado da nave conduzindo até ao transepto (Figura 1.1 – Anexo 1) [1-4].

1.2. A Capela de S. João Baptista

“A Capela de S. João Baptista é uma das jóias mais belas e puras de Lisboa, e, no seu género, única em Portugal, sem temer confrontos lá fora; porque, se tem rivais, nenhuma todavia se pode lisongear de a vencer.”

[Serafim Leite [1]]

A capela de S. João Baptista, (Figura 1.2 – Anexo 1) é a capela mais valiosa da igreja de S. Roque. Encomendada a Roma a prestigiados arquitectos como Luigi Vantivelli (1700-1773) e Nicola Salvi (1697-1751) por D. João V, foi trazida para Lisboa em três naus, depois de ter sido instalada em Roma na Igreja de Santo António dos Portugueses, onde foi benzida pelo Papa Bento XIV no ano de 1744 [1][2]. O nome da capela foi escolhido em honra do generoso rei que a mandou edificar. Foi edificada a pedido dos padres da Casa professa de S. Roque a D. João V, que queriam que fosse instituída na sua igreja, uma capela consagrada a S. João Baptista. O rei acedeu ao pedido dos clérigos e escolheu o lugar da anterior capela do Espírito Santo, para a colocar [1][2]. Em 1742, D. João V mandou construir a capela de S. João Baptista, pelos “melhores artistas que existissem na corte romana”, e a correspondência com Roma iniciou-se em Outubro desse ano [1][2]. O padre jesuíta italiano Giovanni Battista Carbone dirigiu as negociações da edificação da capela que chegou a Lisboa em 1747 [1][3].

¹ Os jesuítas edificaram a igreja, no local onde em 1506 se construiu uma ermida em honra de S. Roque (padroeiro dos doentes da peste), junto ao cemitério aí existente, e onde as vítimas da peste foram sepultadas. A primeira pedra da nova igreja foi colocada em 1555 após os jesuítas, em 1553 terem tomado conta do local, e ficaram constrangidos pela Irmandade de S. Roque, a manter na nova igreja uma capela em honra de S. Roque [3].

² Jesuítico e não barroco. O estilo barroco é luxuriante de formas, enquanto que uma das características do estilo jesuítico é a pureza de linhas [1].

Porém, D. João V faleceu a 31 de Julho de 1750 não conseguindo assim admirar a sua obra finalizada, uma vez que os painéis de mosaicos foram somente colocados em 1752. Talvez devido à sua morte não se tenha feito uma inauguração (a 13 de Janeiro de 1751) tão esplendorosa e solene como seria com a presença de D. João V [1][2].

“A capela de S. João Baptista e todos os seus pertences custaram a D. João V mais de duzentas e vinte e cinco libras esterlinas, soma enorme para o tempo; mas pode Lisboa orgulhar-se de possuir um monumento sacro, como não há outro no mundo.”

[Queiroz Velloso [1]]



Figura 1.1 – Painel lateral (lado da epístola)
“Pentecostes”

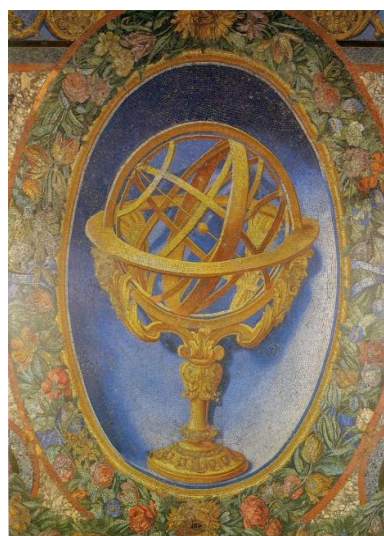


Figura 1.2 – Esfera armilar do pavimento em campo elíptico.

O interior desta capela é designado como um “*museu de história natural, onde a geologia ostenta os mais brilhantes, ricos e raros specimens de materiaes de construção e ornato.*” [1]. Foram empregues muitas pedras, algumas delas até consideradas pedras preciosas, como por exemplo: ametista, branco negro antigo, brecha antiga, vários tipos de pórfiro e lápis-lazúli [1][2].

Dir-se-ia um museu de mineralogia, mas um museu selecto, em que se expuseram apenas a pedras mais raras, mais belas e mais custosas, de mais sedutor aspecto e colorido.”

[Sousa Viterbo [1]]

No contexto de tanta riqueza, os três painéis do retábulo apresentam-se emoldurados com pórfiro e ornados com bronze dourado, e apresentam os seguintes temas: “Baptismo de Cristo”, “Pentecostes”³ (Figura 1.1) e “Anunciação do anjo”. No pavimento (Figura 1.2) está representada a esfera armilar. No anexo 2 encontram-se as descrições dos painéis e do pavimento.

³ Vinda do Espírito Santo sobre os Apóstolos no Cenáculo.

A intervenção de conservação e restauro da igreja inscreveu-se num programa de beneficiação da Igreja de S. Roque, iniciada com o reforço estrutural do monumento entre 1997 e 1998 e continuado com o restauro da pintura quinhentista do tecto, em 2001. Seguidamente foi realizado o restauro de todas as capelas laterais e altar-mor da igreja, e mais recentemente a implementação de um novo sistema de iluminação e beneficiação da fachada [4]. Em 2007 a Santa Casa da Misericórdia de Lisboa deu início a um rigoroso processo de análise do estado de conservação dos revestimentos da capela, dando prioridade aos que apresentavam problemas de conservação mais complexos: as composições em mosaico. Para o efeito, contratou a equipa liderada por Carlo Stefano Salerno, do *Istituto Centrale per il Restauro di Roma*, que em colaboração com a *Stazione Sperimentale del Vetro* (Murano - Veneza), realizou análises laboratoriais a pequenas amostras de mosaicos de quatro cores diferentes que apresentavam uma camada de corrosão à superfície e cujos resultados foram publicados em 2008 [5]. Neste contexto, a Capela de S. João Baptista foi a última a ser intervencionada, com o seu início em 2010 com a intervenção de conservação e restauro dos elementos pétreos e os bronzes dourados. Os resultados obtidos, assim como os subsequentes testes de limpeza realizados em 2008 às composições em mosaico, permitiram identificar, pela equipa de restauro⁴, uma metodologia para a intervenção na capela, que teve início em Setembro de 2011 [4]. Foi nesta equipa que a autora da presente dissertação foi inserida, cumprindo o plano de restauro dos mosaicos, estipulado previamente pela equipa contratada e que será explicado e discutido no anexo 3. Como parte do trabalho referente à dissertação de mestrado, apresenta-se a componente de caracterização material dos mosaicos de vidro, especialmente dos seus elementos colorantes, da corrosão observada e outras peculiaridades observadas nos mosaicos vítreos. A componente científica inscreveu-se nas linhas de investigação seguidas pela Unidade de Investigação VICARTE (Vidro e Cerâmica para as Artes) e orientada por membros desta equipa.

1.3. Os mosaicos vítreos da capela de S. João Baptista

Previamente à manufactura e colocação dos mosaicos vítreos, os temas dos painéis foram pintados sobre tela, para servirem de modelo aos mosaicistas. O seu pintor foi Agostino Massucci (1691–1758)⁵, que fez dois exemplares de cada painel: um foi enviado à corte portuguesa e o outro serviu de modelo para a execução dos mosaicos, tendo sido também utilizado na inauguração provisória da capela, em Lisboa a 13 de Janeiro de 1751. A composição em mosaico esteve a cargo de Mattia Moretti (mosaicista activo entre 1730–1760) [6] e seus colaboradores, na *Reverenda Fabbrica di San Pietro* em Roma. O mosaico do pavimento foi trabalhado por vários mosaicistas sob a coordenação de Henrico Enuo [1].

A produção dos mosaicos foi realizada em Roma pelo vidreiro italiano mais célebre e famoso do século XVIII – Alessio Mattioli [7]. A actividade de Mattioli está ligada à *Reverenda Fabbrica di San Pietro* em Roma, e à produção em grande escala de mosaicos vítreos para a Basílica de S. Pedro [8]. Este tipo de mosaicos tem o maior número de exemplares em arte pública em Itália e foram sobretudo usados em motivos religiosos, revestimento de pisos e paredes. Os primeiros tipos de painéis de mosaicos foram construídos em material pétreo e receberam o título “*pintura para a Eternidade*”, devido

⁴ Enrico Montanelli - Conservazione e Restauro de Opere d'Arte e Beni Culturali, e Carlo Stefano Salerno do *Istituto Centrale per il Restauro di Roma*.

à durabilidade do material. Os primeiros exemplares surgiram na Mesopotâmia por volta de 3.500 a.C. com motivos geométricos e usualmente revestiam colunas [9]. No entanto foi surgindo a necessidade de uma decoração mais polícroma com materiais como metais preciosos [9] e materiais vítreos, que foram substituindo os outros materiais gradualmente, pois eram resistentes à água e podiam ser produzidas numa gama de cores mais extensa e mais intensa [10][11].

Todo o potencial do mosaico foi explorado, mas foi no mundo bizantino que teve o seu auge, muito apreciado devido à permanência de cor e à sua forte resistência à degradação pelo tempo [11].

Entre os séculos XV e XVI, Veneza era o centro de produção de mosaicos vítreos. Foram criadas novas pastas de vidro designadas como “*smalti*” que permitiam criar uma maior gama de cores, e houve assim um aumento de poucas centenas, para milhares de matizes [11]. Com os mosaicos que na época eram produzidos em Veneza, Roma tentou adquirir experiência com os artesãos venezianos que tinham decorado a Basílica de S. Marcos durante o século XVI, tornando-se a grande impulsionadora da utilização do mosaico para decoração em edifícios religiosos. O papa Gregório XIII com a decoração da Capela Gregoriana na Basílica de S. Pedro (encomendada em 1576) iniciou a era moderna dos mosaicos vítreos em Roma, e em 1594 foi realizado o primeiro retábulo nesta técnica [12]. No séc. XVII Marcello Provenza desenvolveu a técnica do micromosaico, caracterizado por pequenas tesselas (tessela é o vocábulo utilizado para designar uma unidade de mosaico). Já no séc. XVIII o Vaticano iniciou um programa de pesquisa que levou à produção de tesselas com um número menos limitado de cores, no entanto essas cores continuavam a ter um efeito de luz vibrante. E em 1775 foi concebido um novo processo de manufatura, em que o vidro era produzido em cânulas e/ou em placas e depois cortado em tesselas (Figura 1.3a e 3b) [11][12][13]. É neste contexto que surge o mestre vidreiro Alessio Mattioli que foi contratado para a *Fabbrica di San Pietro* para produzir especialmente os vidros vermelhos, laranjas e carnações. No entanto, a sua notoriedade está não só ligada à produção de mosaicos com tesselas de dimensões reduzidas (entre 0.5 e 1 cm de comprimento) mas também a um composto vítreo totalmente opaco (Figura 1.3a e 1.3b).

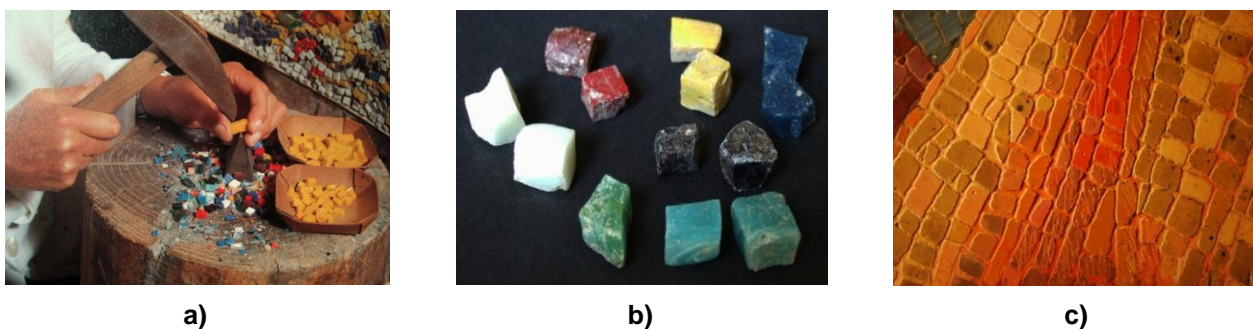


Figura 1.3 – a) Processo de corte das tesselas; b) Tesselas depois de cortadas; c) Pormenor de das tesselas de um painel e cera colorida entre as mesmas.

Com esse composto opaco eliminava-se assim o efeito translúcido típico dos mosaicos venezianos, e adequado para proporcionar a cada cor, numerosos gradientes cromáticos, permitindo assim ampliar a gama de cores necessária para responder às exigências ditadas pela pintura [8]. O uso de vidro opaco é documentado desde o início do século XVII; todavia, com o vidro de Mattioli a gama de tonalidades aumentou, e a Fábrica de S. Pedro passou a dispor de ca. 28000 gradações de cores diferentes, tornando Roma autónoma na produção de mosaicos [8][10][11]. A fama de Mattioli está

também associada ao fabrico de um vidro chamado *porporino*, uma cor muito apreciada que veio substituir o *rubino* proveniente de Murano [11]. A identificação do “porporino” nos painéis da capela de S. João Baptista revelou-se uma tarefa dificultada. A controvérsia inicia-se logo à partida com o nome atribuído à cor, pois “porporino” poder-se-á traduzir literalmente como púrpura. No entanto quando é reconhecido o facto de ter substituído o dito “rubino”, ter-se-á que associar a cor a uma tonalidade vermelha. Esta discussão será abordada posteriormente. Associada a algumas cores de Mattioli, em especial ao laranja, carnações, rosa e castanho, existe uma camada superficial denominada *scorzetta*. Este nome deriva da palavra italiana *scorza* que significa casca e passou a ser o nome usado para denominar esta camada escura que cobre as faces laterais das tesselas, e que não está visível ao observador no mosaico [8][10][11]. Torna-se difícil perceber a origem desta camada e a intencionalidade da mesma, pois há autores que dizem que Mattioli usava a técnica de vidro “*rossi al rame*” (vermelho de cobre) para a obter, não tendo informação da intencionalidade ou não dessa mesma “*scorza*” [13]. No entanto, a sua formação está possivelmente ligada ao arrefecimento rápido do vidro [13]. Este assunto será explicado no sub-capítulo 3.8.

A fábrica de S. Pedro assegurou a exclusividade dos materiais realizados por Mattioli, estipulando em 20 de Julho de 1731 um acto notarial que confirmou os acordos para a produção de vidro, e impôs ao vidreiro a entrega do “*segredo del mosaico di colore cinabro e sue gradazioni scritto e sigillato*”⁵ [7]. No entanto, depois da morte do vidreiro, os envelopes foram abertos e não continham quaisquer informações. As receitas a que se tem acesso hoje em dia não foram redigidas pelo próprio, mas sim pelos seus discípulos. O receituário conhecido de Mattioli deve-se a documentos compilados por Pietro Alberti (1775) e Pietro Raffaelli (meados do séc. XIX) e a um manuscrito redigido em alemão datado de 1744-1749 e atribuído a Frederico Stribal⁶ encontrado no *Archivio della Fabbrica di San Pietro* sobre o fabrico do vidro para mosaico, e também da cor designada como *porporino* [8].

Apenas no séc. XIX é que a *Fabbrica di San Pietro* tentou obter uma tradução das notas de Stribal em italiano. A versão em italiano desapareceu e os únicos documentos estavam na língua saxónica [8][14]. Os registos deixados pelos discípulos de Mattioli sobre as receitas dos mosaicos, indicam-nos que ele usava um vidro base de tonalidade branca para produzir a quase totalidade das cores, vidro este que apresentava um elevado teor em chumbo, e sódio como fundente e a cor branca adivinha da adição de estanho e antimónio. Formar-se-ia durante a fusão do vidro óxido de estanho e antimoniato de cálcio, dois conhecidos opacificantes [8] [15].

As diferentes cores eram obtidas adicionando óxidos de metais de transição correspondentes à cor pretendida e ajustando os teores em algumas matérias-primas para alcançar a tonalidade desejada [8]. A Figura 1.4 resume as principais classes de cores conhecidas do receituário de Mattioli [8]. O preenchimento do espaço entre as tesselas do mosaico é feito com uma cera colorida (Figura 1.3c). A cor desta cera varia consoante a cor das tesselas a que está associada. Assim, todos os espaços são preenchidos com cor de modo a criar uma ilusão de continuidade, o que, juntamente com esta variedade cromática, faz com que os mosaicos se assemelhem tanto a uma pintura.

⁵ Tradução: “segredo do mosaico de cor cinábrio e suas gradações, escrito e em sigilo”.

⁶ Discípulo de Mattioli, que tomou notas sobre as receitas de Mattioli e as publicou em 12 livros [8].

1.4. Receituário de Alessio Mattioli

Os únicos registos das receitas de Mattioli para produzir as pastas de vidro foram deixadas por discípulos seus. Pogliani e Seccaroni [8] publicaram uma compilação com o receituário de Mattioli, e Porfiri descreveu a técnica de produção do “porporino” e “scorzetta” [8].

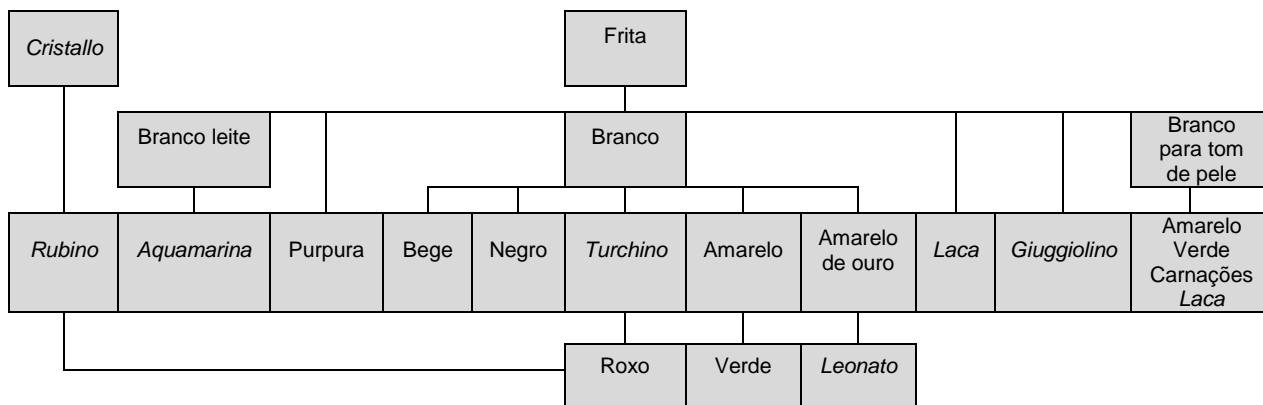


Figura 1.4 – Diagrama resumido dos componentes que se pensa terem sido usados por Mattioli [8].

Para a elaboração da frita, Mattioli propõe um procedimento, que usou para todos os esmaltes, diferente do que era adoptado para a realização da cor *rubino*. As matérias-primas comuns a todos os esmaltes seriam uma fonte de quartzo (“*ciottoli quarzosi*” – pedras contendo quartzo) e cinzas de soda (fonte de sódio) como fundente. Para opacificar o vidro, Mattioli utilizaria uma fonte de estanho (estanho calcinado), que precipita num vidro plúmbico sob a forma de cassiterite (SnO_2). Ao vidro branco era adicionado uma composição de chumbo, estanho e antimónio, dando origem a soluções sólidas dos respectivos óxidos e provavelmente também à parcial formação de óxidos ternários. Para os vidros amarelos, era adicionado ao vidro branco óxido de chumbo (menciona-se a adição de minio, Pb_3O_4), com o qual se realiza um amarelo com forte excesso de chumbo. Com a variação da percentagem de chumbo e de ferro, obtinham-se colorações de amarelo intermédias. O amarelo dourado era à base de antimoniato de chumbo com cloreto de amónio (NH_4Cl). Neste receituário diz-se que Mattioli adicionava também limalha de ferro que levava à formação de óxidos ternários. As cores amarelas mais claras obtinham-se devido à adição de maior quantidade do vidro branco. Por outro lado o amarelo mais escuro, semelhante à cor da pele de leão (*Leonato*) era devido à adição de óxido de manganês [8].

O azul era obtido adicionando ao vidro branco dois materiais à base de cobalto: safra (minério de cobalto calcinado) e o esmalte azul (pigmento que era um vidro de potássio contendo cobalto). Relativamente aos verdes, nestes não seriam usados compostos de cobre. Obtinham-se misturando vidro amarelo com o turquesa. Os autores Pogliani e Secaroni justificam a ausência do cobre devido à vontade de controlar a tonalidade da cor, variando proporcionalmente as doses de amarelo e azul “e talvez para compensar a dificuldade de obter colorações verdes com ião Cu^{++} numa matriz de chumbo” [8]. A cor negra era obtida com óxido de manganês e a cor cinzenta com uma mistura de antimónio e limalha de ferro. A cor laranja assemelha-se ao laranja “*becco di melro*” que era difícil de realizar. Mattioli usava um vidro fortemente plúmbico, colorido com óxido de cobre, ferro e estanho. O estanho teria uma função de aumentar a opacidade da pasta. A cor designada “*rubino*” continha um vidro base

diferente, menos rico em opacificantes e com adição de antimónio além de chumbo e estanho. O excesso de chumbo é conferido em maior quantidade pelo minio.

A autora R. Porfiri, relata as receitas de Pietro Alberti e Pietro Rafaelli para fazer o *porporino* e a *scorzetta*, e refere-se a elas como “*due speciali smalti, color porpora ed incarnato*” [13]. Escreve que para a *scorzetta*, Mattioli usava a técnica do vermelho de cobre em que o vidro ainda incolor era colocado no forno para assumir a coloração. Refere a possibilidade de coloração coloidal, pois partículas coloidais podem formar-se durante o processo, por agregação dos átomos metálicos de cobre. Maior era o crescimento das partículas e mais a cor mudava de laranja para castanho. Para favorecer a redução do cobre, adicionava-se tartarato de sódio ($K_2C_4H_4O_6$), enxofre e outros compostos de ferro, antimónio e estanho. Conseguia obter a coloração vermelha através de cristais de cuprite (Cu_2O). Refere ainda que a fusão do vidro era feita em duas fases [13]. A formação da *scorzetta* pode estar associada ao rápido arrefecimento da superfície. Em relação ao *porporino*, refere-se a este como vidro púrpura preparado a partir de uma suspensão coloidal de ouro, prata e mercúrio e misturada com estanho calcinado, cinábrio (HgS), minio, cobre calcinado, safra, boráx (borato de sódio, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) e uma fonte de óxido de ferro [8].

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

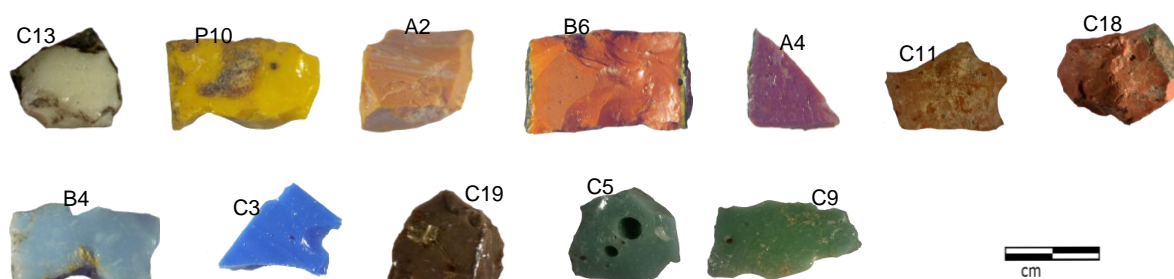


Figura 2.1 – Fragmentos de tesselas de diferentes cores.

2.1. Amostras estudadas

Estudou-se um conjunto de 29 fragmentos coloridos de tesselas de vidro do século XVIII, provenientes da capela de S. João Baptista, retirados dos painéis e pavimento. A Figura 2.1 mostra alguns exemplos destas amostras. Foram retiradas várias amostras representativas de várias cores e gradações. No anexo 4, apresentam-se todas as amostras retiradas, e no anexo 5 a sua localização nos painéis e pavimento. Estes fragmentos foram retirados dos painéis e pavimento com o auxílio de um bisturi e pinça. Muitos destes fragmentos foram posteriormente recolocados na obra.

2.2. Técnicas de observação e análise

As técnicas analíticas utilizadas para a análise das tesselas foram: a microscopia electrónica de varrimento com microanálise de raios X (SEM-EDS), a microscopia óptica, a fluorescência de raios X dispersiva de energias (μ -EDXRF) e a microscopia de Raman. Estas técnicas foram seleccionadas para determinar a composição elementar e molecular dos vidros em estudo, assim como a sua morfologia.

Microscópio electrónico de varrimento com microanálise de raios X (SEM-EDS)

Utilizou-se um equipamento HITACHI 3700N acoplado a um espectrómetro de energia dispersiva de raio X Bruker Xflash 5010. Todas as amostras foram analisadas em alto vácuo e a uma tensão de 20 kV. O equipamento pertence ao Laboratório Hércules na Universidade de Évora.

Microscópio óptico

A superfície dos mosaicos foi observada num microscópio óptico Zeiss Axionplan 2 com câmara de alta resolução Nikon DXM 1200F a várias ampliações. O equipamento pertence ao Laboratório Científico do Departamento de Conservação e Restauro da FCT-UNL.

Micro-análise por fluorescência de raios X dispersiva de energias (μ -EDXRF)

As amostras foram analisadas in situ, usando um espectrómetro ArtTAX, Intax®, equipado com um tubo de raios X com alvo de molibdénio (Mo) de diâmetro de aproximadamente 70 μ m e detector de Si (Li) Xflash refrigerado por efeito Peltier®. O aparelho pertence ao Laboratório Científico do Departamento de Conservação e Restauro da FCT-UNL e detecta elementos de número atómico ≥ 13 (alumínio).

Em todos os casos, o espectrómetro foi operado com os seguintes parâmetros fixos: tensão de 40 kV, intensidade de feixe e excitação de 600 μ A e tempo de acumulação de 300 segundos, numa atmosfera de hélio. Foram adquiridos espectros em 2 ou 3 pontos por amostra.

Para análise semi-quantitativa procedeu-se à deconvulsão dos espectros com o programa *WinAxil* e à quantificação com o programa *Winfund*, utilizando o método dos parâmetros fundamentais. A exactidão do método foi calculada através da análise de dois padrões de vidro plúmbico (CMOG C e SGT8). As composições deste vidros podem ser consultadas no Anexo 6. Determinou-se que a exactidão foi inferior a 5% para SiO_2 , K_2O , CoO , CuO , ZnO , BaO e PbO , inferior a 15% para CaO , Fe_2O_3 e Sb_2O_3 , e inferior a 30% para TiO_2 , As_2O_3 e SnO_2 . A exactidão para Cl , NiO e MnO não foi calculada por estes não se encontrarem na composição dos padrões. O equipamento pertence ao Laboratório Científico do Departamento de Conservação e Restauro da FCT-UNL.

Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (μ -FTIR)

Os espectros de infravermelho foram obtidos através do espectrómetro de Infravermelho Nicolet Nexus – Existente no Laboratório Científico do Departamento de Conservação e Restauro da FCT-UNL – acoplado a um microscópio Continuum, no modo ATR (Attenuated Total Reflection). Os espectros foram adquiridos com ponta de diamante, em reflectância, com resolução de 4 cm^{-1} e 128 varrimentos. Analisou-se os espectros pelo programa de software OMNIC registados entre o intervalo de 4000 a 650 cm^{-1} . O equipamento pertence ao Laboratório Científico do Departamento de Conservação e Restauro da FCT-UNL.

Micro-espectroscopia de Raman

O equipamento utilizado foi um espectrofotómetro de Raman (LabRam da Horiba Jobin Yvon) equipado com um laser interno (He-Ne) com comprimento de onda de excitação de 633 nm e um laser externo (estado sólido) com comprimento de onda de excitação de 532 nm. O microscópio acoplado da Olympus BXFM-ILHS, apresenta objectivas U-5RE-2 com ampliação 10x, 50x e 100x. A focagem e movimentação da plataforma são realizadas com uma plataforma motorizada. A calibração do aparelho é realizada diariamente com um padrão de silício. As condições de aquisição médias foram de 20 s de aquisição e 15 acumulações. O equipamento pertence ao Laboratório Científico do Departamento de Conservação e Restauro da FCT-UNL.

3. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

3.1. Caracterização química das tesselas

As amostras foram na sua totalidade analisadas por μ -EDXRF e μ -Raman. As amostras A1, A3, A4, B6, C2, C3, C13 e C22 foram analisadas por SEM-EDS, para se ter uma visão generalizada da morfologia destas tesselas, e no caso particular das amostras B5, B6, B7, A1, C18 e P5 reconhecer a morfologia e composição química associada à *scorzetta*, e nas amostras A1, A3 e A4 reconhecer a morfologia e a composição química da camada de corrosão. A identificação dos espectros de μ -Raman foi realizada tendo em conta bases de dados seleccionadas para o efeito [16-19]. As excepções serão mencionadas durante a discussão dos resultados. A semi-quantificação dos resultados obtidos através da análise por μ -EDXRF teve como objectivo caracterizar a composição química das diferentes cores e compará-las entre si, assim como obter um melhor conhecimento acerca da composição base do vidro que compõe as tesselas. Uma vez que o aparelho utilizado não permite a detecção de elementos com número atómico inferior a 13 (Al), os resultados serão comparados, sempre que se justifique, com quantificações pontuais realizadas por SEM-EDS. Desta forma, pretende estimar-se a contribuição de outros elementos (p. e. Na) para a composição das tesselas.

Na tabela 1 podem consultar-se os resultados da semi-quantificação por μ -EDXRF. Exceptuando algumas tesselas verdes e azuis, todas as amostras contêm teores elevados de PbO, entre os 21% e 57% (m/m). De um modo geral, as tesselas laranja, rosa, vermelhas e castanhas apresentam teores de chumbo superiores às restantes cores, como se pode observar na Figura 3.1, assim como teores de sílica inferiores.

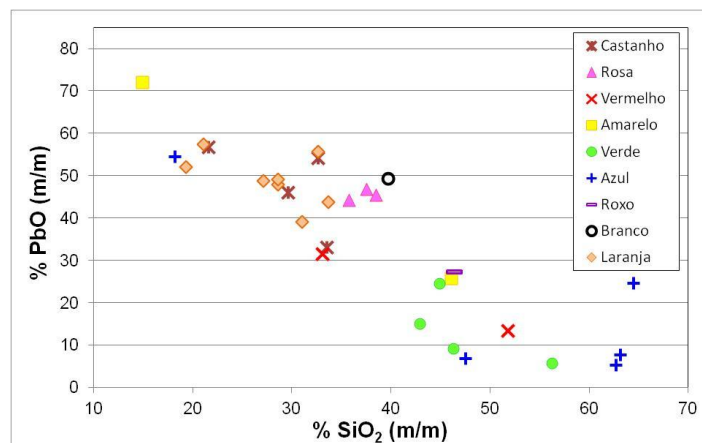


Figura 3.1 – Razão entre os teores de PbO e SiO₂ (%m/m) obtidos por μ -EDXRF.

Através da análise por SEM-EDS, foi possível detectar alumínio, sódio e magnésio nas tesselas C3, C22, C13 e C2, com teores elementares aproximados de 4% para o sódio, 2% para o magnésio e 2% para o alumínio (m/m). As amostras A3, A4 e A5 apresentam diferenças significativas nos teores de Na, Mg e Al dentro do próprio corpo do vidro (*vide* sub-capítulo 3.4.2). Deve ter-se em conta que estes valores correspondem a uma semi-quantificação e servem apenas como valores de referência, uma vez que não foi possível calcular a exactidão da análise efectuada por SEM-EDS. Os teores de óxido de potássio revelam-se relativamente elevados, variando entre ca. 2% a 9% (m/m) para as cores laranja, rosa e castanhos, mas subindo acima de 10% (m/m) para a maioria dos azuis e verdes, Uma vez que

são estas últimas as cores que também apresentam teores mais baixos de PbO, o K₂O poderá ter sido adicionado propositadamente para substituir o chumbo como fundente. As fontes para o potássio podem ser diversas: carbonato de potássio, feldspatos potássicos introduzidos com a areia ou ainda o muito comum tartarato de potássio, referido em vários tratados da época como *tartaro calcinato* ou *sale de tartaro*, e que era obtido através da calcinação das borras do vinho [8][12][16]. O cálcio está também presente em todas as amostras com teores consideráveis (ca. 2 a 11% m/m), não actuando apenas como fundente, mas tendo um papel fundamental como opacificante, como se explicará posteriormente. A tabela 2 apresenta os resultados obtidos por μ -Raman.

Tabela 1: Composição normalizada das tesselas, em óxidos (% m/m) e respectivo desvio padrão, obtida por u-EDXRF

Amostra	Cor	SiO ₂	Cl	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	CoO	NiO	CuO	ZnO	As ₂ O ₅	SrO	SnO ₂	Sb ₂ O ₅	BaO	PbO
A1	Laranja	33.66	3.04	6.06	3.23	0.16	0.02	0.32			0.64				0.56	0.01	0.57	51.71
	±	5.95	0.54	0.94	0.44	0.01	0.00	0.03			0.07				0.05	0.00	0.04	5.42
A2	Laranja	32.67	2.91	5.51	2.32		0.03	0.31			0.21				0.68	0.05	0.58	54.73
	±	5.83	0.54	1.19	0.62		0.01	0.05			0.03				0.21	0.01	0.10	6.89
A3	Rosa	37.47	2.84	7.70	2.91		0.03	0.42			1.05			0.02			0.72	46.83
	±	7.21	0.24	1.35	0.55		0.01	0.05			0.14			0.01			0.24	3.38
A4	Rosa	38.47	2.48	7.94	3.16	0.15	0.03	0.42			1.07	0.02		0.01			0.71	45.53
	±	1.15	0.12	0.21	0.27	0.01	0.01	0.01			0.05	0.01		0.01			0.01	1.30
A5	Rosa	35.75		7.75	0.02		0.33	0.37			10.81						0.66	44.29
	±	0.66		0.07	0.01		0.01	0.00			0.90						0.10	1.05
B4	Azul	62.72	0.47	18.61	6.17	0.13	0.09	1.22	0.05		0.02	0.01	2.40	0.08		0.04	0.28	7.70
	±	4.52	0.08	1.42	0.79	0.07	0.01	0.13	0.01		0.01	0.00	0.57	0.01		0.00	0.04	0.61
B5	Laranja	28.60	4.72	2.07	3.60		0.01	0.18			3.83	0.01			1.33	11.14	0.79	43.71
	±	0.56	0.42	0.29	1.50		0.01	0.01			0.26	0.00			0.34	2.47	0.17	3.03
B6	Laranja	31.03	4.22	2.61	2.65			0.27			2.31	0.02			0.77	0.06	0.33	55.71
	±	10.97	1.02	0.64	1.00			0.08			0.53	0.03			0.39	0.02	0.10	11.34
B7	Laranja	28.56	2.79	8.51	7.30		0.07	1.02			3.03	0.14			0.63	0.02		47.92
	±	2.69	0.18	0.18	0.45		0.05	0.00			0.01	0.02			0.18	0.03		4.58
C2	Verde	44.87	1.43	5.59	6.43		1.40	1.31	0.02		3.70	0.01	3.81	0.01	6.77	0.03		24.64
	±	12.33	0.46	1.75	0.77		0.35	0.32	0.01		0.66	0.00	1.27	0.00	1.94	0.02		2.79
C3	Azul	47.49	2.05	9.39	3.85		0.45	0.54	0.30		0.01	0.01	4.32	0.01		5.56	1.45	24.57
	±	7.48	0.47	1.03	0.81		0.12	0.00	0.12		0.00	0.01	0.00	0.01		0.69	0.76	3.06
C4	Laranja	21.07	1.30	4.96	6.38	0.32	0.56	2.54			13.60	3.97		0.06	6.20	0.02		39.04
	±	1.75	0.09	0.00	1.49	0.42	0.00	0.09			0.04	0.00		0.07	3.51	0.01		0.53
C5	Verde	46.29	0.75	11.96	9.23		0.44	0.81	0.01		5.18	0.07		0.07	15.77	0.09		9.32
	±	8.87	0.08	2.43	1.66		0.08	0.16	0.00		0.84	0.01		0.01	0.93	0.02		1.51
C6	Azul	18.23	1.90	13.90	6.04		0.11	1.22	0.04		0.04	2.51		0.11		0.01	1.45	54.45
	±	0.00	0.07	0.19	0.07		0.01	0.00	0.00		0.01	0.86		0.02		0.00	0.09	1.28
C7	Castanho	32.67	3.80	1.79	3.15		0.03	0.43			3.12	0.73		0.02	0.05	0.06		54.17
	±	4.31	0.37	0.13	0.37		0.00	0.03			0.36	0.08		0.00	0.01	0.01		6.39
C9	Verde	56.22	0.96	14.89	10.14		0.51	0.87			5.99	0.01	1.43	0.01	3.17	0.01		5.80
	±	5.60	0.17	1.57	1.34		0.07	0.11			0.81	0.00	0.22	0.00	0.00	0.00		1.18

Composição normalizada das tesselas, em óxidos (% m/m) e respectivo desvio padrão, obtida por u-EDXRF (continuação)

Amostra	Cor	SiO ₂	Cl	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	CoO	NiO	CuO	ZnO	As ₂ O ₅	SrO	SnO ₂	Sb ₂ O ₅	BaO	PbO
C11	Laranja	27.09	2.42	5.15	9.68	0.23	1.13	4.44			0.67	0.03		0.03	0.06	0.04	0.02	49.02
	±	9.42	1.11	1.76	3.89	0.01	0.31	3.77			0.34	0.00		0.01	0.03	0.02	0.00	20.35
C12	Amarelo	14.93	1.79	4.53	4.83		0.03	0.65			0.03	0.02			0.64	0.05	0.42	72.09
	±	0.02	0.14	1.62	1.62		0.00	0.07			0.00	0.01			0.05	0.00	0.03	2.04
C13	Branco	39.69	2.54	4.63	2.90		0.01	0.45			0.01			0.01		0.05	0.44	49.27
	±	2.71	0.86	2.73	1.46		0.01	0.22			0.01			0.00		0.01	0.24	5.12
C14	Laranja	19.34	2.16	10.88	7.83		0.13	0.67			0.04	0.03	0.81	0.07	0.41	0.06	0.10	57.47
	±	0.78	0.27	0.55	0.36		0.00	0.00			0.00	0.01	0.13	0.01	0.58	0.01	0.13	0.75
C15	Vermelho	51.77	0.83	13.12	9.93	0.13	3.05	2.48			1.24	0.21		0.10	3.55	0.04	0.16	13.40
	±	3.01	0.31	0.10	0.00	0.02	0.10	0.10			0.05	0.01		0.01	1.00	0.01	0.03	0.63
C16	Laranja	31.31	2.89	4.61	3.19		0.30	0.89			5.81	0.20		0.13	1.83	0.05		48.79
	±	0.84	0.42	0.50	2.51		0.04	0.08			0.91	0.03		0.02	0.75	0.03		8.69
C19	Roxo	46.38	0.26	3.38	5.81		10.55	0.98	0.63		0.58	0.04	1.95	0.04		1.95		27.44
	±	0.69	0.22	3.09	1.45		0.28	0.00	0.10		0.13	0.01	0.00	0.04		0.55		1.24
C20	Castanho	29.64	3.05	1.83	3.38		0.06	0.36			14.04	0.51			1.04	0.06		46.02
	±	0.76	0.06	0.11	0.31		0.05	0.01			0.33	0.01			0.12	0.01		0.75
C21	Vermelho	33.06	1.85	8.19	5.98		1.65	0.83			14.47	0.07		0.04	2.36	0.05		31.45
	±	3.12	0.07	0.48	0.69		0.00	0.00			0.45	0.00		0.00	0.00	0.01		1.06
C22	Azul	64.43	0.73	12.76	7.28		0.47	0.75	0.76		0.08	0.03	5.64	0.05		0.02	0.11	6.88
	±	0.00	0.13	4.47	2.20		0.09	0.16	0.82		0.00	0.01	1.20	0.05		0.00	0.01	0.02
C23	Azul	63.16	0.96	17.62	10.70		0.43	0.92	0.12		0.06	0.04	0.46	0.10		0.02	0.15	5.26
	±	2.33	0.04	0.18	0.00		0.01	0.00	0.00		0.00	0.00	0.00	0.01		0.00	0.03	0.08
P4	Castanho	21.56	2.81	4.76	9.36	0.20	0.07	2.07			0.87	0.62			0.98	0.06		56.63
	±	0.70	0.32	0.76	1.86	0.04	0.03	1.29			0.13	0.09			0.12	0.00		2.56
P5	Laranja	31.94	3.76	5.47	5.05		0.04	0.38			0.65	0.48					0.24	51.99
	±	0.89	0.18	0.29	1.07		0.00	0.01			0.03	0.01					0.03	0.45
P6	Castanho	33.50	2.62	3.76	5.31	0.07	1.06	0.93	0.02	0.03	5.44	0.52	1.47		3.45	8.30	0.42	33.10
	±	0.89	0.15	0.24	0.57	0.00	0.06	0.06	0.00	0.01	0.25	0.03	0.05		1.85	1.15	0.00	2.50
P9	Verde	42.90	1.46	8.09	7.20	0.02	6.12	0.94	0.01		0.65	0.05	3.24	0.03	5.11	8.64	0.50	15.02
	±	5.84	0.38	0.92	1.65	0.02	0.94	0.22	0.00		0.11	0.01	1.08	0.00	2.22	2.86	0.17	2.22
P10	Amarelo	46.02	1.02	14.34	8.00		2.13	1.03			0.08	0.06		0.06	1.10	0.04	0.22	25.88
	±	1.73	0.04	0.55	1.00		0.06	0.06			0.00	0.00		0.00	0.28	0.02	0.08	0.55

Tabela 2: Identificação dos compostos detectados por μ -Raman

Amostra	A 1	A 2	A 3	A 4	A 5	B 4	B 5	B 6	B 7	C 2	C 3	C 4	C 5	C 6	C 7	C 9	C 11	C 12	C 13	C 14	C 15	C 16	C 18	C 19	C 22	P 4	P 6	P 8	P 10
Cor	Laranja	Laranja	Rosa	Rosa	Rosa	Azul	Laranja	Laranja	Laranja	Verde	Azul	Laranja	Verde	Azul	Castanho	Verde	Laranja	Amarelo	Branco	Laranja	Vermelho	Laranja	Laranja	Roxo	Azul	Castanho	Castanho	Laranja	Amarelo
Antimoniato de cálcio ($\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$)						X					X		X	X					X	X				X	X				X
Cassiterite (SnO_2)																				X									
Quartzo (SiO_2)					X																						X	X	
Anatase (TiO_2)	X				X																	X						X	X
Feldspato																		X					X						
Estrutura tipo pirocloro ($\text{Sb}^{3+}\text{Sb}^{5+}_2\text{O}_6(\text{OH})$)	X	X													X								X				X	X	
Óxido Ternário	X	X		X			X	X	X						X		X			X		X	X			X	X	X	X
Cuprite (Cu_2O)			X					X	X			X										X	X	X	X			X	X
Sulfureto de Cobre (CuSO_4)							X																						
Tenorite (CuO)	X								X																				
Hematite (Fe_2O_3)	X			X																		X		X				X	
Forsterite (Mg_2SiO_4)															X									X					
Sulfato de chumbo (PbSO_4)	X																												
Gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)										X		X									X						X	X	
Calcite (CaCO_3)		X								X		X					X			X	X		X				X		

3.2. Vidro Branco

O vidro branco, tal como indicado no receituário conhecido [8] seria o vidro base para a maioria das cores produzidas na *Revenda Fabbrica di San Pietro*. A opacificação do vidro seria alcançada através do produto de oxidação do chumbo e do estanho, formando-se óxido de estanho IV (SnO_2), comumente conhecido como cassiterite. O receituário mencionava a adição de uma fonte de antimónio, levando por um lado à formação de óxidos ternários de chumbo, antimónio e estanho (vide capítulo 3.3) e, por outro lado com o cálcio presente, conduziria à formação de antimoniato de cálcio (CaSb_2O_6 ou $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$), um conhecido opacificante branco. Este é possivelmente o mais antigo opacificante conhecido, encontrado extensivamente em vidros egípcios e romanos [11][15][20].

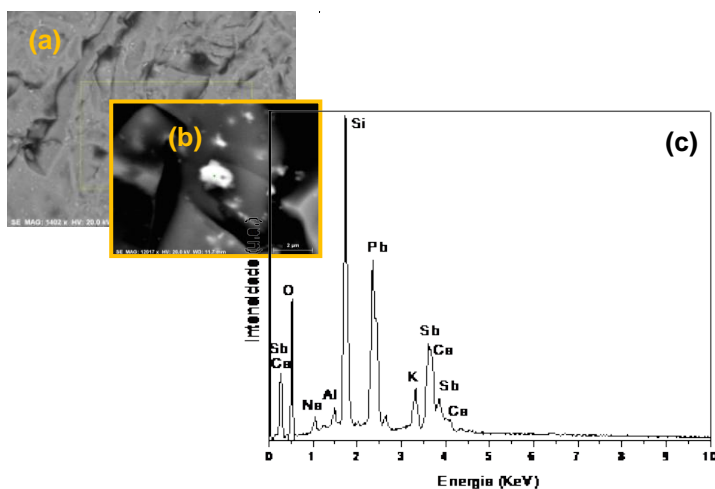


Figura 3.2 – (a) Imagem da superfície da amostra C13, **(b)** cristais brancos de antimoniato de cálcio e **(c)** espectro EDS correspondente à análise dos cristais brancos.

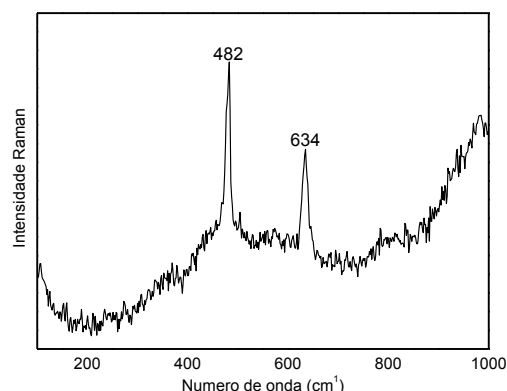


Figura 3.3 – Espectro de μ -Raman do antimoniato de cálcio $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ (amostra c13)

A amostra C13 de cor branca quando observada ao microscópio óptico revela uma superfície bastante homogênea. Porém, as imagens de SEM-BSE, mostram uma morfologia heterogênea (Figura 3.2 a e b), com múltiplos cristais brancos. Por EDS alguns destes cristais foram identificados como uma mistura de antimónio e cálcio (Figura 3.2c) com teores elementares entre 11% e 25% (m/m) respectivamente, indicando a presença de antimoniato de cálcio. As análises da matriz vítrea por SEM-EDS e μ -EDXRF revelam resultados díspares nos teores atribuídos ao antimónio, apresentando a semi-quantificação por μ -EDXRF teores muito reduzidos de ca. 0.03% m/m.

Finalmente por análise directa aos cristais brancos por μ -Raman, identificam-se as bandas características a ca. de 482 e 634 cm^{-1} do antimoniato de cálcio na forma ortorrômbica $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ [21] (Figura 3.3). De salientar que este resultado é consistente em todas as amostras analisadas que continham o vidro base branco, sem evidência espectral da forma hexagonal CaSb_2O_6 que apresenta um espectro de Raman distinto. Estudos recentes apontam que a formação de uma fase ortorrômbica de antimoniato de cálcio indica por um lado, temperaturas de fusão superiores a 1000°C, e por outro lado, uma razão Sb/Ca perto de 1 [20]. Ao contrário do que é mencionado no receituário [8], não se encontraram evidências de estanho nesta amostra por nenhuma das técnicas utilizadas. A identificação do estanho por μ -EDXRF é por vezes dificultada pela sobreposição das linhas L deste elemento com as linhas K do cálcio e do potássio. Este problema estende-se também ao antimónio e pode justificar os

teores baixos deste elemento obtidos através da semi-quantificação. Contudo, através do SEM-EDS, onde a detecção do Sb foi totalmente conclusiva, também não se identificou a presença de Sn quer nas partículas brancas, quer na matriz vítrea, pelo que se poderá concluir que, a existir nesta amostra, o estanho estaria presente em teores extremamente reduzidos.

3.3. Vidro Amarelo

As amostras C12 e P10, de cor amarela, revelaram um corpo vítreo em geral homogéneo que na amostra P10 apresenta partículas de cor laranja distribuídas irregularmente na matriz vítrea (Figura 3.4). As análises químicas por μ -EDXRF revelaram a presença de Pb e Sb em ambas as amostras e teores elevados de óxido de potássio (9.5% e 11.5% m/m para as amostras C12 e P10, respectivamente).

Os teores elevados de K podem estar relacionados com a receita utilizada na manufatura do pigmento amarelo: algumas receitas antigas mencionam o uso de tartarato de potássio como fundente [22]. O estanho foi também identificado em ambos os amarelos, com teores entre 0.64% e 1.10% (m/m) (ver tabela 1). As análises por μ -Raman tanto na matriz vítrea como nas partículas laranja identificam um óxido que contém antimónio e chumbo, relacionado quimicamente com o famoso pigmento amarelo de Nápoles ($\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$), um pigmento muito utilizado a partir do séc. XVI em cerâmica, vidro e pintura [23]. O pigmento amarelo de Nápoles apresenta uma estrutura de pirocloro cúbica ($\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{O}'$ com possíveis combinações de A^{2+} , B^{5+} ou A^{3+} e B^{4+}) e é isoestrutural com o mineral bindemite ($\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_6(\text{O},\text{OH})$). Em 1998, os autores Roy e Berrie revelaram a utilização em pintura do séc. XVII de uma versão modificada do pigmento amarelo de Nápoles com uma estrutura designada de óxido triplo,

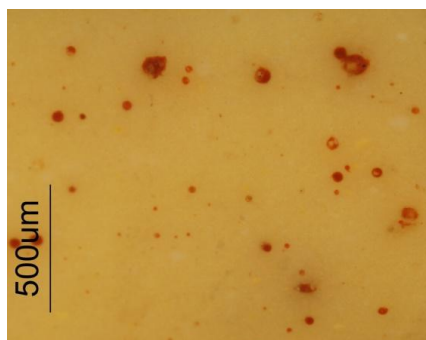


Figura 3.4 – Imagem de microscopia óptica da tessela P10

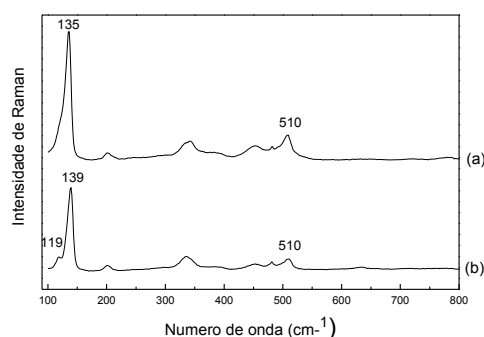


Figura 3.5 – Espectros de micro-Raman da tessela P10 de cor amarela, onde se pode observar dois tipos de espectros distintos dos óxidos ternários amarelos.

que incluía o chumbo, o antimónio e o estanho ($\text{Pb}_2\text{Sb}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_{7-x/2}$) [24]. Os espectros de μ -Raman obtidos nas tesselas amarelas são consistentes com a estrutura do pirocloro modificado, identificados comumente como óxidos triplos de Pb-Sb-Sn ou Pb-Sb-Zn, onde o Sn ou Zn entram na estrutura do pirocloro substituindo o Sb [25]. Os espectros representados na Figura 3.5 exemplificam os resultados obtidos para o vidro amarelo, onde é possível distinguir dois tipos de espectros com as seguintes características: banda de elevada intensidade referente à vibração Pb-O a números de onda baixos (119–139 cm^{-1}), bandas de fraca ou média intensidade a ca. de 200 e 400 cm^{-1} e uma banda de média intensidade a ca. 510 cm^{-1} , a banda A_{1g} , correspondendo à elongação simétrica do octaedro SbO_6 . A Figura 3.5a corresponde a um caso onde a zona do espectro correspondente à ligação Pb-O apresenta apenas uma banda de elevada intensidade a ca. de 135 cm^{-1} e a Figura 3.5b corresponde a um caso

onde esta zona do espectro apresenta um dobleto a ca. de 119-139 cm^{-1} . No entanto só com esta informação e como os espectros variam numa mesma amostra, não é possível identificar o tipo de óxido ternário por μ -Raman. Para simplificar a discussão deste composto particular nos próximos capítulos ele será referido como um óxido ternário. A microscopia de Raman também identificou o antimoniato de cálcio na forma ortorrômbica $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, confirmando a existência do vidro base branco na manufactura do vidro amarelo.

3.4. Vidro Vermelho, laranja, rosa, castanho

As amostras referentes às cores laranja, rosa, castanho e vermelho apresentam uma composição química bastante semelhante e como tal são agrupadas num capítulo comum, embora cada cor tenha uma discussão individual, baseada em particularidades reveladas por μ -Raman ou SEM. Este grupo de cores caracteriza-se na sua generalidade por apresentar teores de chumbo superiores às restantes amostras, como se pode observar na Figura 3.1. Na maioria das amostras, identificou-se também na sua constituição a cuprite, um óxido de cobre (I), Cu_2O (identificado por μ -Raman), que confere uma tonalidade avermelhada ao vidro, sendo as diferentes tonalidades deste grupo de tesselas obtidas através da mistura do vermelho da cuprite com outras cores, como por exemplo, o branco ou amarelo. Saliente-se que o grupo denominado “laranja” inclui gradientes de cor que poderão ser considerados desde tons de pele mais claros (carnações) até laranjas mais fortes.

3.4.1. Vidro vermelho

Analysaram-se 2 tesselas vermelhas: C15 e C21. A observação por microscopia óptica revelou um corpo vítreo relativamente homogéneo, à excepção de alguns pontos brancos e vermelhos na matriz vítrea (Figura 3.6). A análise química por μ -EDXRF revelou teores de óxido de cobre bastante distintos: 1 % (m/m) na amostra C15 e 14 % (m/m) na amostra C21, o que poderá justificar a tonalidade mais escura desta. O mesmo acontece relativamente ao CaO (consideravelmente superior no C15) e ao PbO (consideravelmente superior no C21). Por μ -Raman identificou-se a presença de cobre na forma de cuprite, Cu_2O (Figura 12), com uma banda de elevada intensidade a ca. de 95, e 220 cm^{-1} . A cor vermelha assemelha-se ao tom exibido pelos designados vidros rubi de cobre, que foram alvo de

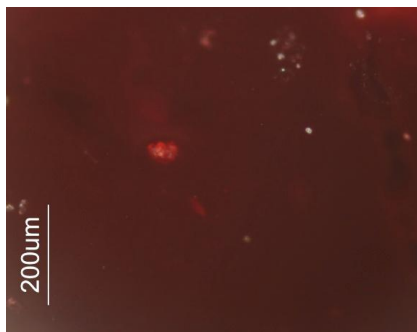


Figura 3.6 - Tessela C21 observada por microscopia óptica.

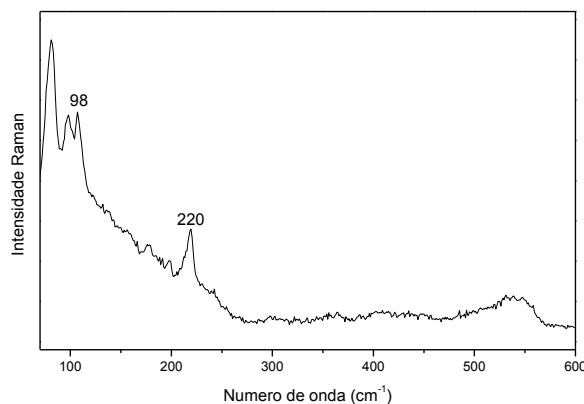


Figura 3.7 – Espectro de μ -Raman da Cuprite.

inúmeros estudos para determinar a origem da cor vermelha [26]. As teorias existentes apontam

essencialmente para duas possíveis origens da cor: a formação de nanopartículas de cobre metálico ou a formação de iões cuprosos (Cu(I)) na forma de cuprite (Figura 3.7) [26].

Devido à natureza das amostras foi impossível realizar por exemplo análises por espectroscopia de absorção de UV-VIS de forma a obter uma banda de absorção que poderia indicar uma das duas possibilidades. No entanto as técnicas disponíveis indicam inequivocamente a cuprite como a origem da cor vermelha.

Alessio Mattioli deve a sua fama também à criação de uma cor apelidada de *porporino* que poderá ser literalmente traduzido por púrpura, mas muitas vezes é também associada ao tom vermelho ou rubi [8]. De acordo com o que se conhece do receituário seria alcançada através de uma suspensão coloidal de ouro, prata e mercúrio, e outros materiais como cobre, a safra, minio, óxidos de ferro, boráx, e estanho calcinado [8]. Se por um lado nos debatemos com a controvérsia do próprio nome, por outro lado não temos nenhum indicador que estas amostras possam ser o famoso *porporino*. As técnicas utilizadas não detectaram a presença de ouro ou prata, embora saibamos que os teores utilizados seriam sempre diminutos para detecção pelas ditas técnicas (SEM-EDS e μ -EDXRF). A presença de boro também não poderia ser detectada por μ -EDXRF ($Z=5$) e finalmente o mercúrio também não foi detectado. Com os dados obtidos, pode indicar-se que o cobre na forma de cuprite é o responsável pela cor vermelha e que as amostras disponíveis para este estudo não revelaram a existência da famosa cor “porporino”.

3.4.2. Vidros rosa

A observação das tesselas rosa (A3, A4 e A5) através do microscópio óptico revelou grande heterogeneidade, com dois tipos de coloração: formas arredondadas e mais esbranquiçadas num corpo vítreo rosado (Figura 3.8a). Através de SEM-EDS, a mesma morfologia foi observada (Figura 3.8b). Análises pontuais por EDS no interior e no exterior destas formas revelaram composições químicas diferentes, em que os teores de chumbo, silício e alumínio são mais elevados no interior das mesmas. Por outro lado, os teores de cobre e sódio são inferiores. Na Figura 3.9 pode confirmar-se a predominância do cobre na matriz vítrea e a abundância de chumbo nas formas arredondadas. Esta morfologia sugere a mistura de dois componentes diferentes para a obtenção da cor final, os quais não terão reagido completamente durante a fusão do vidro.

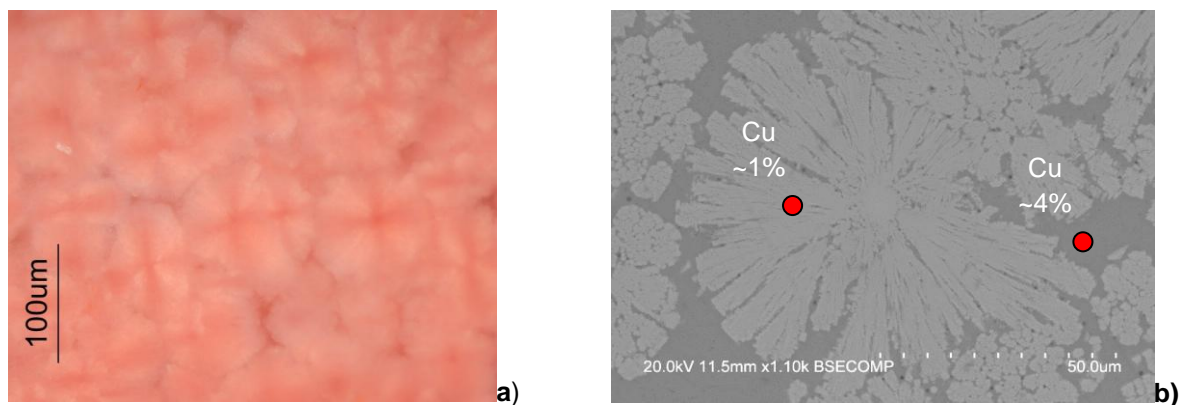


Figura 3.8 – a) Imagem de microscopia óptica da amostra A5; b) Imagem de SEM-EDS com as estruturas cristalinas observadas também em microscopia óptica e com a composição elementar em Cu dentro e fora das estruturas.

A análise por μ -Raman da amostra A4 revelou a existência de um óxido ternário (ver sub-capítulo 3.3), que pode encontrar-se na matriz vítrea por duas razões: num vidro base que continha antimónio, promoveu-se a formação de óxidos triplos; ou a adição propositada de um óxido ternário para controlar a cor [27][28][29]. A análise por μ -Raman da amostra A4 revelou a existência de cuprite. Foi ainda detectada a hematite (Figura 3.10a), o quartzo (Figura 3.10b), um componente principal do vidro e a presença da anatase (Figura 3.10c) um composto comum nas matérias-primas utilizadas na manufactura do vidro.

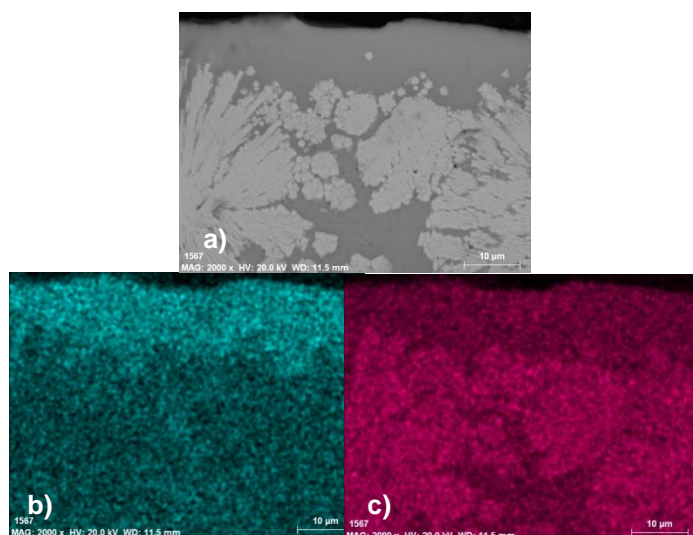


Figura 3.9 – a) Imagem de SEM-EDS da amostra A5; **b)** Mapa de raios X do cobre; **c)** Mapa de raios X do chumbo

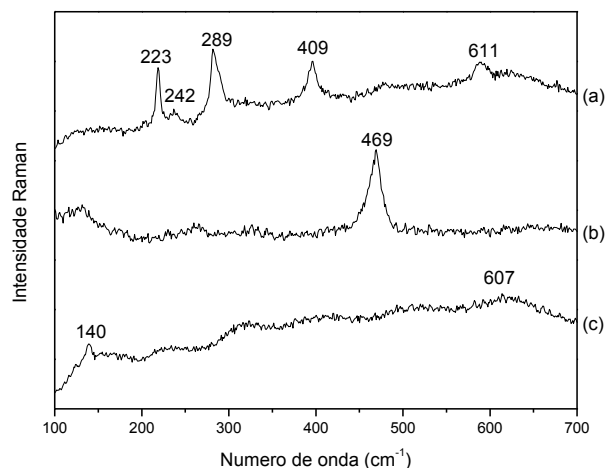


Figura 3.10 – a) Espectro de μ -Raman da hematite (Fe_2O_3); **b)** do quartzo (SiO_2); **c)** da anatase (TiO_2).

3.4.3. Vidros laranja

Deste grupo fazem parte as tesselas A1, A2, P5, P8, C4, C11, C14, C16, C18, B5, B6 e B7, indo os gradientes de cor desde as carnações até aos laranjas mais fortes. Analisadas por microscopia óptica as tesselas mais claras (associadas às carnações) apresentam pontos laranjas espalhados aleatoriamente pela matriz do vidro e uns laivos brancos como se pode observar na Figura 3.11a. Em algumas amostras observam-se pontos de um laranja mais escuro, assim como manchas amarelas arredondadas (Figura 3.11b). A camada identificada como *scorzetta* pode ser observada em algumas tesselas deste conjunto, mas a sua caracterização química será discutida no sub-capítulo 3.8.

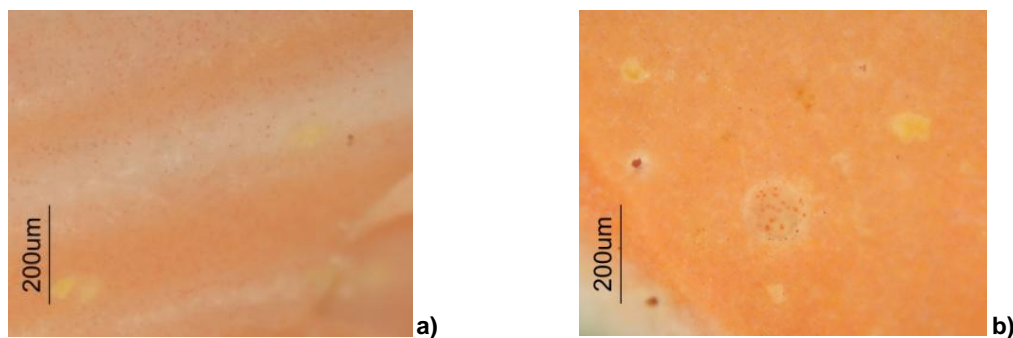


Figura 3.11 – Tesselas laranjas analisadas sob microscopia óptica; a) A2 (associada a uma carnação); **b)** C18 (amostra laranja)

No gráfico da Figura 3.1 observa-se que a maioria das tesselas laranja forma um conjunto com uma composição química semelhante, com teores de PbO entre cerca de 39% e 59% (m/m) e teores de SiO₂ entre cerca de 20% e 33% (m/m). Por outro lado, os teores de cobre variam consideravelmente e parecem estar relacionados com a cor: tesselas mais escuras como por exemplo, a B6 apresentam um teor de óxido de cobre de ca. 13.60% (m/m), enquanto que tesselas mais claras (por exemplo, a C4 ou a A1) apresentam teores inferiores a 1% (m/m).

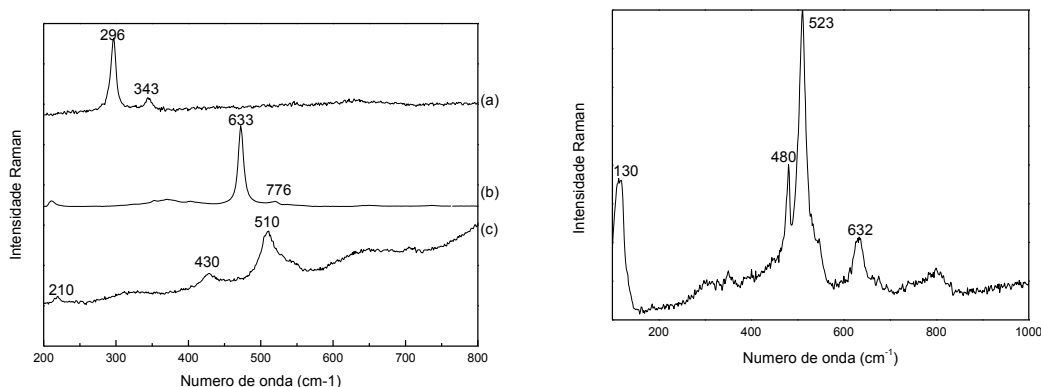


Figura 3.12 – a) Espectros de μ -Raman da tenorite; **b)** da cassiterite; **c)** cloreto de cobre semelhante à Eriocalcite; **d)** estrutura pirocloro.

A tonalidade laranja mais forte de algumas tesselas aparenta ser resultante de uma mistura do colorante amarelo, na forma do óxido triplo à base de antimónio e do colorante vermelho na forma da cuprite. A microscopia de Raman em conjunto com μ -EDXRF identificou ambos os colorantes na maioria destas amostras. Foi também identificado por μ -Raman um composto com estrutura de pirocloro de antimónio (com uma estrutura tipo $\text{Sb}^{3+}\text{Sb}^{5+}_2\text{O}_6(\text{OH})$) onde esta mesma estrutura dependerá da estequiometria [30]. Na natureza este mineral é designado como stibiconite e as bandas de Raman mais relevantes apresentam-se a ca. de 130 cm^{-1} (média intensidade) para a ligação PbO e a ca. de 523 cm^{-1} (bastante intensa) do modo vibracional de extensão da ligação SbO (Figura 3.12d). A evidência de outros compostos moleculares da família dos pirocloros indica que as reacções durante a produção do vidro não são completas, levando à formação de outras espécies que não o típico pirocloro à base de antimónio e chumbo (amarelo de Nápoles) [25].

Uma outra ocorrência interessante é a identificação de Cu (II), a tenorite (CuO), por μ -Raman, com bandas características a 296, 343 cm^{-1} (Figura 3.12a) identificada na *scorzetta* das amostras laranjas A1, B5 e B7. A identificação deste composto será discutida em 3.8.

A tessela C14 apresentou a única evidência da existência de estanho na composição, tendo sido identificada a cassiterite (SnO_2) por μ -Raman com bandas características a ca. de 633 e 776 cm^{-1} (Figura 3.12b). Com este dado poder-se-á afirmar que os óxidos ternários formados também poderão conter Sn na sua composição, como já foi observado recorrentemente na literatura sobre cerâmicas vidradas. Por outro lado, o antimoniato de cálcio foi também identificado nesta amostra, revelando o uso simultâneo dos dois opacificantes. De facto, esta tessela apresenta uma cor distinta do resto do grupo por ser mais clara e mais rosada, muito semelhante a um “tom de pele”.

Na tessela C4 foi identificado por μ -Raman um cloreto de cobre semelhante à erioalcite ($\text{CuCl}_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$), devido às bandas a 210, 430 e 510 cm^{-1} (Figura 3.12c), não se sabendo para já a origem desta ocorrência.

3.4.3. Vidro castanho



Figura 3.13 – Tessela castanha P6 analisada sob microscopia óptica.

As amostras de cor castanha (P4, P6, C7 e C20) são quimicamente muito semelhantes às tesselas de tonalidade laranja mais intensa, no que diz respeito ao chumbo, silício e cobre na sua composição. A observação por microscopia óptica revelou um corpo vítreo heterogéneo que na amostra P6 apresenta partículas claras e escuras, distribuídas irregularmente na matriz vítrea (Figura 3.13).

Por μ -Raman identificou-se a presença de cobre na forma de cuprite (Cu_2O) com a sua banda característica a 220 cm^{-1} , e óxidos ternários, explicados no sub-capítulo 3.3. Na amostra P6, foi também identificado o quartzo.

3.5. Vidro Verde

As amostras de cor verde (P9, C2, C5 e C9) apresentam tonalidades bastante distintas: verde-escuro (C2), verde seco (P9) e turquesa (C5 e C9). A observação por microscopia óptica revelou corpos vítreos heterogéneos com a presença de algumas partículas brancas e algumas bolhas de ar na matriz vítrea das tesselas (Figura 3.14). No caso particular na tessela P9, observam-se também partículas amarelas.

Por μ -EDXRF constata-se que todas as amostras, excepto a amostra P9, apresentam um teor de cobre considerável (entre 3.70% e 5.99% m/m). As tesselas C5 e C9 diferem das outras por apresentarem teores de óxido de chumbo entre 9.32% (m/m) e 5.80% (m/m) respectivamente, apresentando as restantes tesselas verdes valores mais elevados (24.64 e 15.02% m/m).

Observa-se na composição das tesselas verdes uma relação inversa entre os teores de PbO e K_2O , na medida em que as amostras com menor teor de PbO são também as que apresentam teores mais elevados de K_2O .

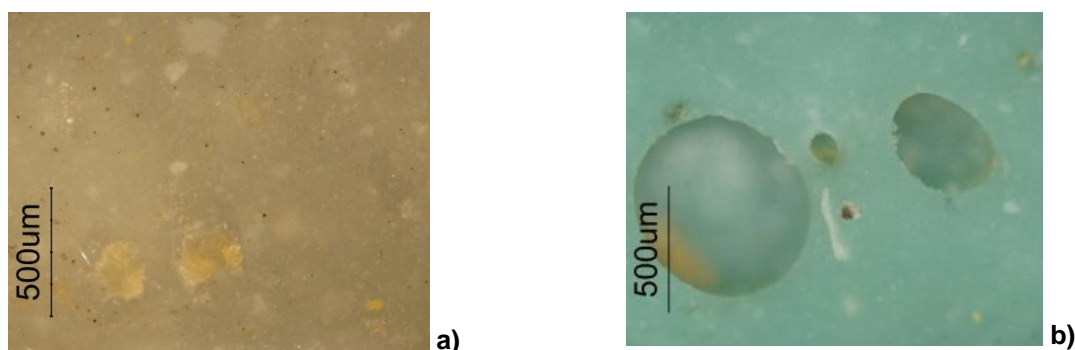


Figura 3.14 – a) Tessela P9 analisada sob microscopia óptica; b) Tessela C5 observada sob microscopia óptica.

Assim, a tonalidade turquesa das tesselas C5 e C9 poderá resultar da presença de iões Cu^{2+} num vidro base mais alcalino e com teor de chumbo reduzido.

Todas as tesselas verdes contêm SnO_2 em teores consideráveis (3-16% m/m), embora não tenha sido possível identificar a cassiterite por μ -Raman. Por SEM, observaram-se cristais de Sn na amostra C2, assim como partículas ricas em Sn e Ca em forma de esfena, sugerindo tratar-se do mineral malayaite CaSnSiO_5 (Figura 3.15 e 3.16). Por outro lado, o antimoniato de cálcio foi também identificado na tessela C5, pelo que poderá haver uma mistura de opacificantes ou a utilização do vidro base branco, embora em menor quantidade, também na receita dos verdes.

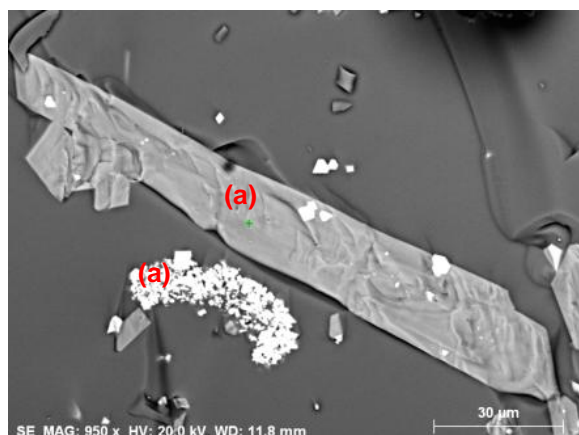


Figura 3.15 – Imagem de SEM (amostra C2) que revela uma morfologia bastante heterogénea. Foi identificado por EDS cálcio e estanho (a)

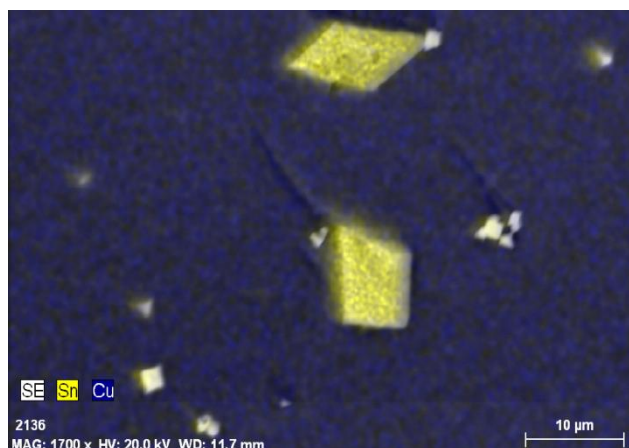


Figura 3.16 – Mapa de raios X com a identificação de cristais de Sn numa matriz de Cu.

O receituário conhecido [8] refere que a cor verde era obtida como uma mistura amarelo e azul. No entanto, apenas a tessela P9 apresenta uma composição semelhante, na qual foi identificado um teor elevado de óxido de antimónio (8.64% m/m), assim como os óxidos de cobalto e de cobre. Por μ -Raman, identificou-se o óxido ternário, o que justifica as partículas amarelas observadas nesta tessela (Figura 3.14). O manganês está também presente com um teor substancial (6.12% (m/m)), o que poderá contribuir para a tonalidade mais acastanhada deste verde.

3.6. Vidro Azul

As cinco tesselas azuis (B4, C3, C6, C22 e C23) apresentam um corpo vítreo bastante heterogéneo, com a presença de partículas brancas (Figura 3.17). As tesselas B4 e C3 apresentam uma

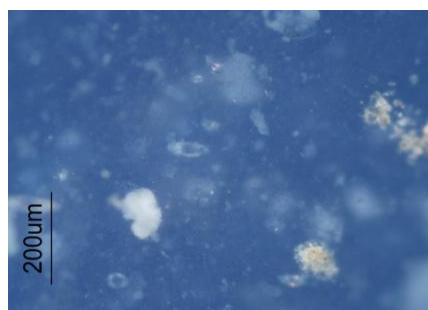
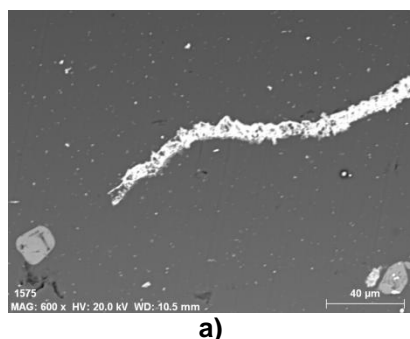
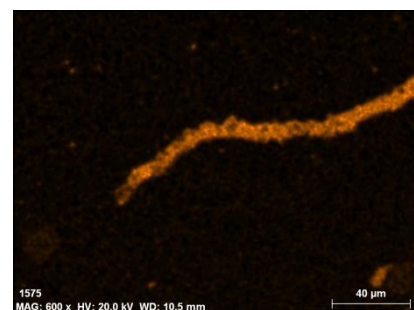


Figura 3.17 - Tessela C22 analisada sob microscopia óptica.



a)



b)

Figura 3.18 – (a) Imagem BSE da tessela C22; (b) mapa de raios X do antimónio.

matriz vítrea mais homogénea. A cor azul deve-se ao óxido de cobalto, identificado por μ -EDXRF.

Três das tesselas (B4, C22 e C23) apresentam valores de óxido de chumbo mais baixos do que as restantes, que estão entre 24,64% e 54,45% (m/m). À semelhança do que se observou para as tesselas verdes, também as azuis apresentam uma relação inversa entre os teores de PbO e K₂O. A cor azul apresenta o vidro base branco na sua composição, tendo-se identificado antimoniato de cálcio (Ca₂Sb₂O₇), em todas as amostras por μ -Raman. A Figura 3.18 a mostra a presença de um aglomerado de partículas ricas em antimónio na amostra C22.

3.7. Vidro Roxo

No conjunto de tesselas estudadas, apenas uma é de cor roxa (C19). A observação por microscopia óptica revelou uma matriz vítrea com partículas brancas distribuídas aleatoriamente (Figura 3.19). Estas partículas brancas corresponderão ao antimoniato de cálcio identificado por μ -Raman.

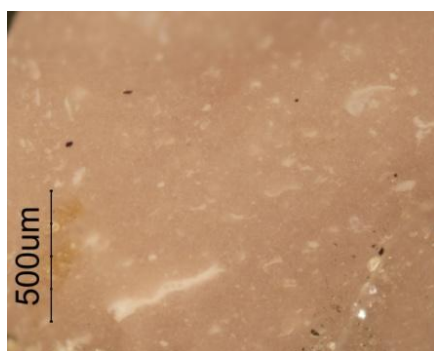


Figura 3.19 - Tessela C19 analisada por microscopia óptica.

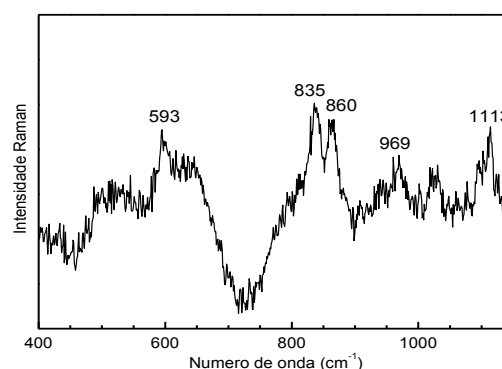


Figura 3.20 – Espectro de μ -Raman da forsterite (Mg₂SiO₄)

Identificou-se também a cuprite, que pode ter sido usada provavelmente para, adicionada à base branca, conferir uma tonalidade mais rosada ao vidro. A análise por μ -Raman mostrou ainda a existência de hematite, que pode estar presente no vidro para conferir uma tonalidade mais escura ou pode surgir como impureza ou associada ao manganês [25]. Foi detectada também a forsterite (Mg₂SiO₄), um cristal do grupo das olivinas (Figura 3.20), com o seu dobleto característico a cerca de 835 e 860 cm⁻¹ [31]. Poderá estar relacionada com as matérias-primas contendo o elemento manganês.

A análise por μ -EDXRF mostrou que a cor deve-se essencialmente ao óxido de manganês, com um teor de cerca de 10,55% (m/m), misturado com CoO (0,63% m/m), adicionados ao vidro base branco.

3.8. Scorzetta

Uma das características da produção vidreira de Alessio Mattioli era a chamada *scorzetta* [8][13]. Referida por vezes como uma técnica associada à produção das tonalidades de vidro correspondentes aos tons de pele, a *scorzetta* surge como uma camada muito fina nas tesselas de tonalidade laranja, vermelha e rosa. Dentro do conjunto de amostras em estudo, pode observar-se esta camada em algumas tesselas laranja (B5, B6 e B7), na tessela A1 (laranja claro, a lembrar o tom de pele), na C18 (rosa) e na P5 (laranja escuro) (Figura 3.21).

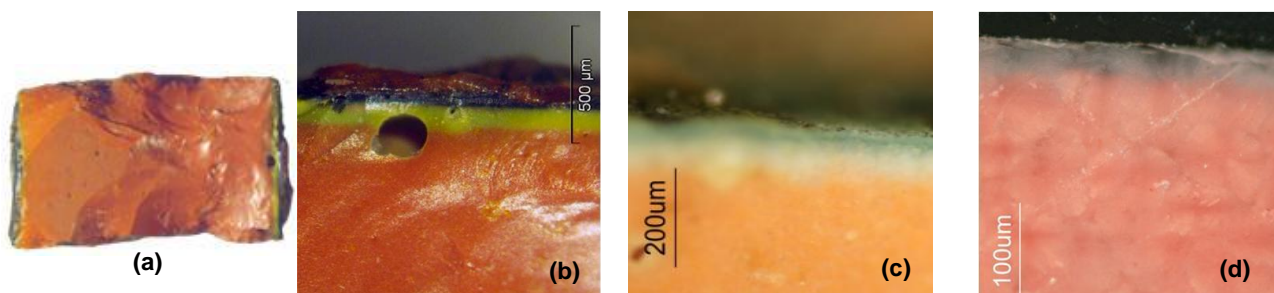


Figura 3.21 – a) Tessela B6 com *scorzetta* na posição em que é aplicada no painel; **(b)** Imagens de MO de três tipos de *scorzetta* com diferentes colorações na amostra B6, **(c)** A1 e **(d)** C18.

Pouco se sabe acerca do processo de formação da *scorzetta*: poderá ser uma consequência da técnica de produção, ou poderá tratar-se de um resultado intencional. No entanto, a sua presença terá apenas uma função técnica, uma vez que, quando aplicada no mosaico, a tessela é colocada de forma a que a *scorzetta* se situe lateralmente e como tal não é visível ao observador. A camada cinzenta varia de acordo com a cor do vidro – para um vidro em tom de pele, a *scorzetta* é mais clara do que num vidro laranja ou vermelho – e tem espessuras variáveis como se pode observar na figura 26. Por microscopia óptica, observa-se a existência de uma camada intermédia entre a *scorzetta* e o corpo do vidro. Nas tesselas laranja, esta camada é amarela (Figura 3.21b), nas tesselas mais rosadas, esta camada intermédia apresenta-se com uma tonalidade branca (Figura 3.21c) e na tessela C18 a *scorzetta* apresenta-se verde (Figura 3.21d).

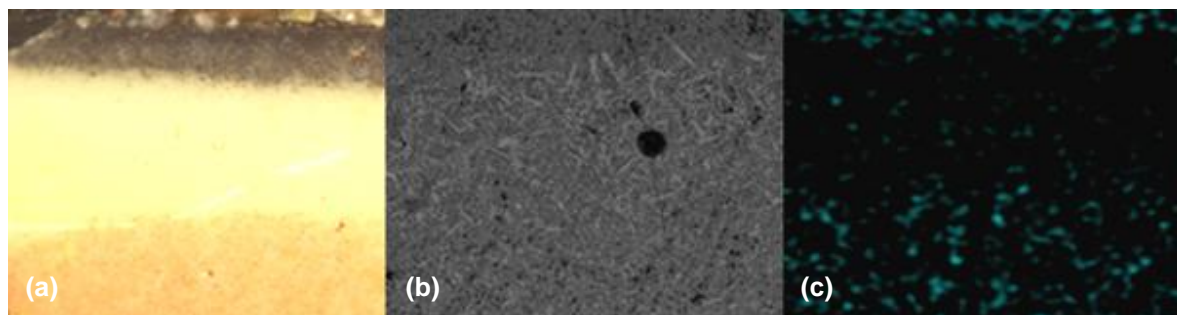


Figura 3.22 - (a) Imagem de microscopia óptica; **(b)** imagem SEM-EDS; **(c)** mapa de raios-X do cobre, onde se observam as três camadas distintas na *scorzetta* da tessela B6.

As imagens obtidas através de MO e SEM-EDS mostram a heterogeneidade entre as diferentes camadas na tessela B6 (Figura 3.22a e 3.22b). A *scorzetta* apresenta uma morfologia diferente quando comparada com a camada amarela, na medida em que contém numerosas partículas negras na superfície, que desaparecem na camada amarela. Pode observar-se também que a camada amarela mostra a existência de cristais aciculares, cuja abundância diminui no corpo do vidro laranja. No mapa de raios X do cobre (Figura 3.22c), observa-se claramente a presença deste elemento principalmente à superfície da *scorzetta*, enquanto que na camada amarela parece estar completamente ausente, para voltara aparecer no corpo do vidro laranja. Comparando os valores obtidos com a semi-quantificação por μ -EDXRF para a *scorzetta* e o corpo do vidro, observam-se teores de cobre mais elevados na superfície da *scorzetta* (Figura 3.23). Por μ -Raman, confirmou-se que a *scorzetta* é principalmente composta por tenorite – óxido de cobre (II) (Figura 3.12a) [30].

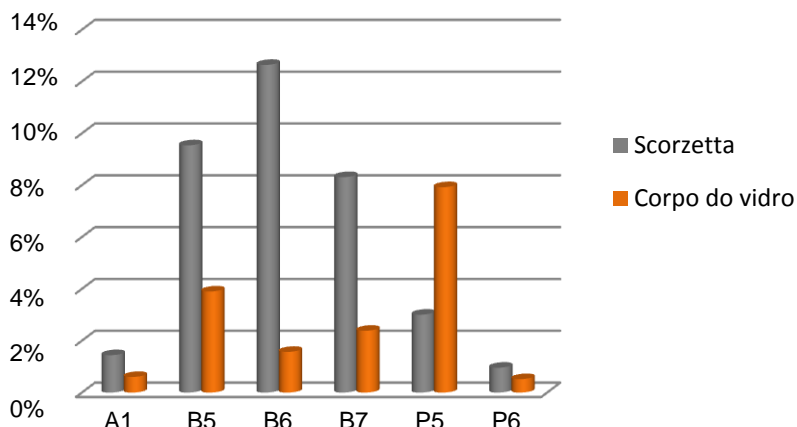


Figura 3.23 – Gráfico da comparação entre o teor de óxido de cobre na scorzetta e no corpo do vidro, calculada por μ -EDXRF.

Os resultados obtidos sugerem que parte da cuprite (óxido de cobre I) presente nas tesselas de coloração laranja, rosa e castanha oxida durante o arrefecimento do vidro, formando uma camada de tenorite (óxido de cobre II). A formação desta camada deve-se provavelmente devido ao rápido arrefecimento da superfície [13]. A existência desta camada poderá estar simplesmente associada à técnica utilizada para criar estas cores e não ser intencional.

3.9. Camada de corrosão

Um dos motivos que levou à intervenção de conservação e restauro nos mosaicos da Capela de São João Baptista (descrita no Anexo 4) foi a camada cinzenta que algumas tesselas apresentavam, resultante de um processo de corrosão cuja origem está ainda por determinar.



Figura 3.24 - Pormenor do painel "Baptismo de Cristo" onde se observam dois conjuntos de tesselas com uma camada de corrosão cinzenta.

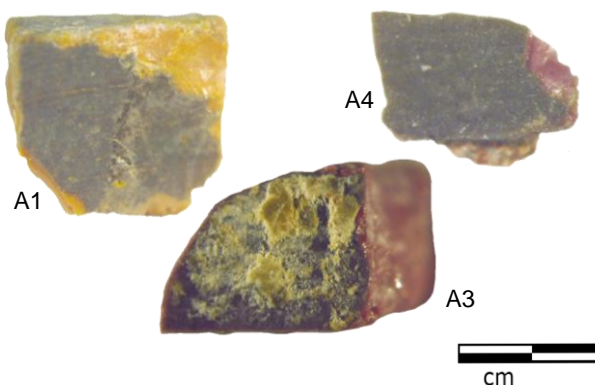


Figura 3.25 – Amostras A1 (a), A3 (b) e A4 (c), onde se observa a camada de corrosão cinzenta e, na amostra A3, depósitos de tonalidade amarela na superfície.

Esta camada cinzenta não é comum a todas as cores, surgindo principalmente nos rosas, vermelhos e laranjas (as tonalidades mais associadas aos tons de pele) (Figura 3.24). Em 2008, C. S. Salerno *et al* [5] publicaram os primeiros resultados do estudo da corrosão dos mosaicos desta Capela, tendo identificado em quatro tesselas crostas ricas em chumbo, enxofre e oxigénio (sugerindo tratarem-se de sulfato de chumbo e também, em menor quantidade, cloreto de chumbo). Imediatamente sob a crosta, os autores identificaram ainda uma camada lixiviada na superfície da tessela, em que o teor de chumbo era substancialmente menor quando comparado com o corpo vítreo inalterado.

Do conjunto de amostras estudadas, três tesselas (A1, A3 e A4) apresentam uma camada de corrosão à superfície (Figura 3.25). Pretendeu determinar-se quimicamente a composição desta camada, em particular tentar identificar por μ -Raman os compostos que a constituem.

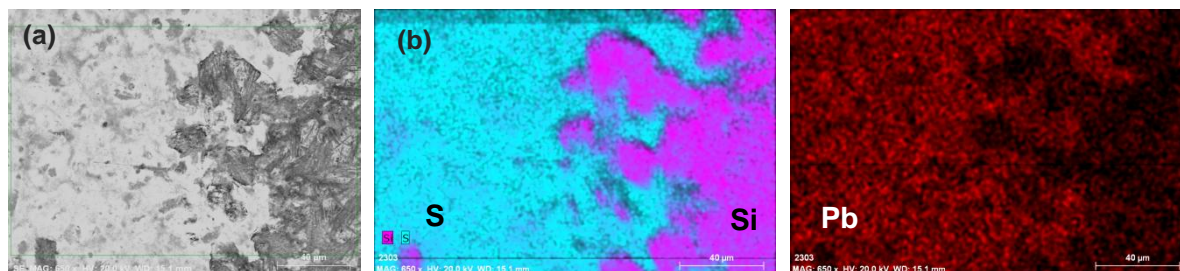


Figura 3.26 – (a) Imagem BSE da superfície corroída da tessela A1, e respectivos mapas de raios X do enxofre e silício (b), e do chumbo (c).

A observação da tessela A1 através de SEM-EDS revelou uma superfície bastante heterogénea como demonstra a figura 31. Os mapas de raios X, permitiram distinguir a crosta de corrosão, rica em enxofre e chumbo, do vidro da tessela, rico em silício e alumínio. Por outro lado, a observação em secção da tessela A3 revelou uma crosta muito rica em cálcio, contendo também partículas onde predominam o chumbo e o silício e, mais à superfície da crosta, pequenas partículas ricas em chumbo e cloro (Figura 3.27). O cobre foi identificado mais concentrado à superfície da tessela, destacando-se pequenas partículas na interface entre a tessela e a crosta (Figura 3.27).

Por μ -Raman, identificaram-se sulfato de chumbo (PbSO_4), consistente com a crosta observada na tessela A1 (figura 35c), e calcite (CaCO_3), consistente com a camada esbranquiçada observada na amostra A3. Não foi possível identificar cloreto de chumbo, que seria de esperar nas partículas superficiais da tessela A3.

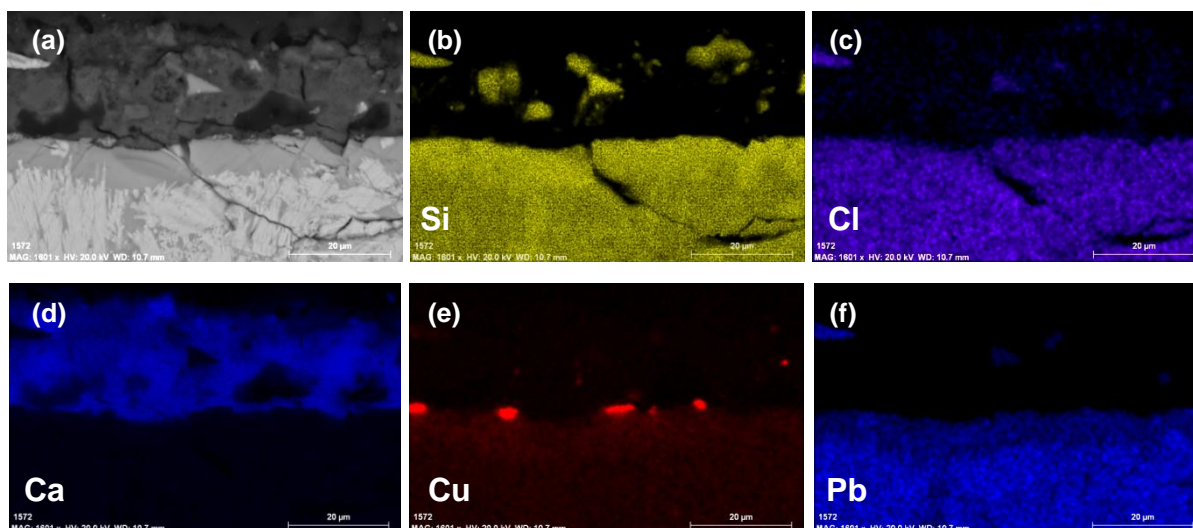


Figura 3.27 – Imagem BSE de uma secção da tessela A3 (a) e mapas de raios X do (b) silício, (c) cloro, (d) cálcio, (e) cobre e (f) chumbo

Além das tesselas A1, A3 e A4, também outras apresentam depósitos esbranquiçados ou escurecidos à superfície, embora estes não tenham coberto totalmente a superfície da tessela (Anexo 4 – amostras em estudo). Além da calcite e do sulfato de chumbo, a análise destes depósitos por μ -Raman identificou

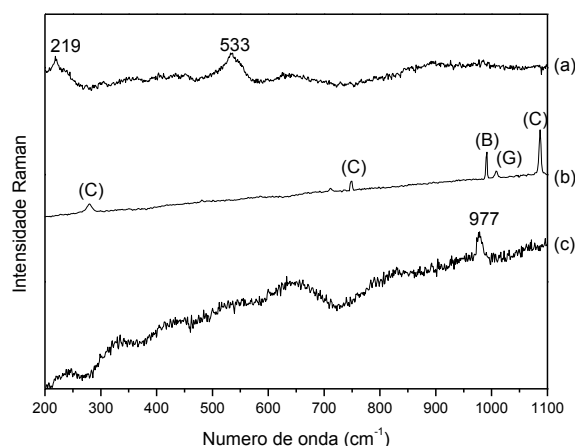


Figura 3.28 – Espectro do sulfureto de cobre **(a)**; da Calcite (C), gesso (G) e sulfato de bário (B) **(b)**; do sulfato de chumbo **(c)**.

gesso (com a sua banda principal a 1008 cm^{-1} , Figura 3.28b), sulfureto de cobre (Figura 3.28a), hematite, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (com as principais bandas a 223 , 289 e 409 cm^{-1}) (Figura 3.10 a) e goethite (com as bandas características a 243 e 298 cm^{-1}). A calcite está frequentemente associada a minerais constituintes de argamassas e o gesso é um produto comum de deterioração de argamassas de cal [32].

Num vidro, a água (líquida ou em forma de vapor) é frequentemente o principal agente ambiental a causar deterioração, através da lixiviação dos iões alcalino e alcalino-terrosos existentes na matriz vítrea. Dá-se então a dissolução da rede de sílica (que acontece para $\text{pH} \sim 9$) formando-se uma camada gelificada na superfície com propriedades químicas e mecânicas diferentes das do interior do vidro. Geralmente esta camada é rica em sílica [33] [34] e tem menos quantidade de modificadores de rede e estabilizadores, podendo retrair-se e criar fissuras que podem propagar-se para o interior do vidro [33][35]. Tal foi confirmado neste estudo, observando-se por SEM a presença de micro-fissuras numa camada de corrosão superficial rica em silício e pobre em chumbo (Figura 3.27), de algumas tesselas, que se prolongam para o interior do vidro e podem assim levar a uma desintegração do mesmo, à semelhança do que C. S. Salerno *et al* haviam observado em 2008 [5]. Por outro lado, o mecanismo de dissolução do vidro e a formação de crostas de corrosão dependem das condições ambientais no que diz respeito à sua morfologia, cor e velocidade de formação e propagação. Muitas vezes, a deterioração deve-se a poluentes atmosféricos, em particular ao dióxido de enxofre (SO_2) ou ao cloreto de sódio (NaCl), que reage com os iões presentes na camada de corrosão para formar sulfatos e cloretos [33] [34-36]. Esta poderá ser uma explicação para a presença do sulfato de chumbo. Por outro lado, a existência de gesso e calcite poderá também explicar a formação dos sulfatos e carbonatos de chumbo identificados. Com os dados disponíveis não foi possível nesta fase identificar a causa da corrosão apenas nestas amostras que contêm um teor mais elevado em cobre. É possível que este elemento favoreça a degradação observada no entanto um estudo mais aprofundado em termos cinéticos será necessário para revelar o papel do cobre ou outros agentes.

4. CONCLUSÃO

O estudo de caracterização morfológica e química dos mosaicos de vidro da capela de S. João Baptista (Igreja de S. Roque) permitiu compreender a composição dos mesmos. Podemos então confirmar que todos os vidros são plúmbicos e que existe um vidro branco que serve de base para a quase totalidade das cores analisadas.

O vidro base branco apresenta como opacificante o antimoniato de cálcio, tendo também sido identificado numa amostra o óxido de estanho, bastante referido nos receituários. A cor amarela é obtida através de um óxido ternário similar ao pigmento amarelo de Nápoles, a cor azul através do óxido de cobalto, a cor verde através do óxido de cobre e os tons vermelhos, rosa, castanho e laranja através da cuprite (óxido de cobre (I)), misturados com o óxido ternário (à excepção da cor vermelha). As cores azul, verde, rosa, laranja apresentam o vidro base branco na sua constituição. Finalmente a cor roxa é obtida através do óxido de manganês misturado com o óxido de cobalto e cuprite.

Algumas tesselas (tons laranja, rosa) apresentam uma camada escura chamada *scorzetta* e a análise morfológica revela a existência de três camadas numa mesma tessela: uma camada superficial onde o óxido de cobre II (tenorite) é o seu principal constituinte, uma camada intermédia que varia entre a cor amarela até a um branco leitoso, constituída por um óxido ternário e finalmente o corpo do vidro que apresenta uma mistura entre o óxido ternário e a cuprite. A natureza desta camada negra pode estar relacionada com o processo de produção destas cores onde o cobre oxidava à superfície da tessela.

A camada de corrosão que era exibida por algumas cores nos painéis (vermelhos, laranjas, rosas) é apresenta teores elevados em enxofre, chumbo e/ou cálcio. Por microscopia de Raman identificaram-se alguns componentes esperados de um processo de corrosão do vidro como o sulfato de chumbo.

5. BIBLIOGRAFIA

- [1] R. RAMALHO, Igreja de S. Roque - Capela de S. João Baptista; Museu de Arte Sacra, Misericórdia de Lisboa, vol. 4, Guia de Portugal Artístico.
- [2] S. VITERBO, A capella de S. João Baptista erecta na Egreja de S. Roque, Lisboa, 1900.
- [3] E. C. Francisco, As capelas de S. Francisco Xavier e S. João Baptista na Igreja de S. Roque: A Arte ao Serviço da Fé, Lisboa: Chiado Editora, 2012.
- [4] T. MORNA, [Comunicação pessoal]. 02 Março 2012.
- [5] C. S. SALERMO, C. MORETTI, T. MEDICI, T. MORNA e M. VERITÀ, "Glass Weathering in eighteen century mosaics: The São João Chapel in the São Roque church in Lisbon," *Journal of Cultural Heritage*, Vol. 9, pp. e37-e40, 2008.
- [6] <http://www.discoverbaroqueart.org>. Acedido a 14 de Setembro de 2012"
- [7] "Archiv ARM.12 G 14 c.555". *Nota data dal Sig.r Filippo Valeri delli smalti fatti da Alessio Mattioli p servizio di sua Maestà di Portogallo, e consegnati nella Monitione della Rev.da Fabrica di S.Pietro del 16 Settembre 1744.*
- [8] P. POGLIANI e C. SECCARONI, Il mosaic parietal, Trattatistica e ricette dall'Alto Medioevo al Settecento, Firenze: Nardini Editore, 2010.
- [9] M. TEIXEIRA, "Breve História da Arte do Mosaico - Europa e Brasil".
- [10] C. MORETTI, C. S. SALERMO e S. FERRONI, Ricette Vetrarie Muranesi, Gasparo Brunoro e il manoscritto di Danzica, Firenze: Nardini Editore, 2004.
- [11] M. VERITÀ, Technology and deterioration of vitreous mosaic tesserae, London, 2000.
- [12] R. ARLETTI, G. VEZZALINI, C. FIORI e M. VANDINI, "Mosaic glass from St Peter's, Rome: Manufacturing Techniques and raw materials employed in late 16th-century Italian opaque glass," *Archaeometry*, vol. 53, pp. 364-386, 2011.
- [13] R. PORFIRI, "La traduzione musiva delle pale d'altare di S. Pietro in Vaticano, *Rivista della Stazione Sperimentale del Vetro*, vol. 36, Março/Abril 2006.
- [14] C. S. SALERMO e C. MORETTI, "The supply of "smalti" and other materials for the mosaics of the Vatican's "Fabbrica di San Pietro", from the 16th to the 18th century," em *AIHV Annales du 17e Congrès - Glass Decoration & Enamels*, 2007.
- [15] P. MIRTÌ, P. DAVIT e M. GULMINI, Colourants and opacifiers in seventh and eighth century glass investigated by spectroscopic techniques, *Anal Bioanal Chem.*; pp. 221-9 2001.
- [16] "An integrated database of Raman spectra, X-ray diffraction and chemistry data for minerals.," [Online]. Available: <http://rruff.info/>. [Acedido em 15 Setembro 2012].
- [17] I. M. BELL e R. J. H. CLARK, "Raman spectroscopic library of natural and synthetic pigments (pre-~1850 AD)," *spectrochimica Acta Part A*, pp. 2159-2179, 1997.
- [18] BOUCHARD & SMITH, "An investigation of the feasibility of applying Raman microscopy for exploring stained glass", *spectrochimica Acta Part A*, pp. 1101-1113, 2007.
- [19] "<http://www.irug.org>". [Acedido em 18 Setembro 2012].
- [20] S. LAHLIL, I. BIRON, M. COTTE e J. SUSINI, "New insight on the in situ crystallization of calcium antimonate," *Applied Physics A Materials Science & Processing*, p. 683-692, Vol. 100; 2010.

- [21] V. GEDZEVIČIŪTĖ, N. WELTER, U. SCHÜSSLER e C. WEISS, "Chemical composition and colouring agents of Roman mosaic and millefiori glass, studied by electron microprobe analysis and Raman microscopy", pp. 15-29, 2009.
- [22] J. DIK, E. HERMENS, R. PESCHAR e H. SCHENK, "Early production recipes for lead antimonate yellow in Italian art," *Archaeometry*, vol. 47 (3), p. 593–607, 2005.
- [23] C. SECCARONI, *Giallorino: storia dei pigmenti gialli di natura sintetica*, Roma: De Luca Editori d'Arte, 2006.
- [24] A. ROY e B. BERRIE, "A new lead-based yellow in the seventeenth century.," *Painting techniques: history, materials and studio practice.*, pp. 160-5, 1998.
- [25] S. COENTRO, J. M. MIMOSO, A. M. LIMA, A. S. SILVA, A. N. PAIS e V. S. F. MURALHA, "Multi-analytical identification of pigments and pigment mixtures used in 17th century Portuguese azulejos," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 32, pp. 37-48, 2012.
- [26] T. BRING, "Red Glass Coloration - A Colorimetric and Structural Study," Stockholm, Sweden, 2006.
- [27] D. Hradil, T. Grygar, J. Hradilová, P. Bezdička, V. Grúnwaldová, I. Fogaš, C. Miliani; Microanalytical identification of Pb-Sb-Sn yellow pigment in historical European paintings and its differentiation from lead tin and Naples yellow; "Journal of Cultural Heritage"; Vol. 8; pp. 377-386; 2007.
- [28] F. Rosi, V. Manuali, T. Grygar, P. Bezdička, B. G. Brunetti, A. Sgamellotti, L. Burgio, C. Seccarone, C. Miliani; Raman scattering features of lead pyroantimonate compounds. Part I: XRD and Raman characterization of $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ doped with tin and zinc; "Journal of Raman Spectroscopy "; 2008
- [29] C. Sandalinas, S. Ruiz-Moreno, A. López-Gil, J. Miralles; Experimental confirmation by Raman spectroscopy of a Pb-Sn-Sb triple oxide yellow pigment in sixteenth-century Italian pottery; "Journal of Raman Spectroscopy"; Volume 37; pp. 1146-1153; 2006
- [30] R. L. FROST, "Raman spectroscopy of selected copper minerals of significance in corrosion," *Spectrochimica Acta Part A*, vol. 59, pp. 1195-1204, 2003.
- [31] A. CHOPELAS, "Single crystal Raman spectra of forsterite, fayalite, and monticellite," *American Mineralogist*, vol. 76, pp. 1101-1109, 1991.
- [32] C. BOSCHETTI, A. CORRADI e P. BARALDI, "Raman characterization of painted mortar in Republican Roman mosaics," *Journal of Raman Spectroscopy*, Volume 39, Issue 8, pages 1085–1090, 2008.
- [33] R. NEWTON e S. DAVISON, *Conservation of Glass*, Oxford: Butterworth Heineman, 1996.
- [34] M. VILARIGUES e R. SILVA, "The effect of Mn, Fe and Cu ions on potash-glass corrosion," *Journal of Non-Crystalline Solids*, Volume 355, Issues 31–33, pp. 1630-1637, 2009.
- [35] M. VILARIGUES, P. REDOL, A. MACHADO, P. RODRIGUES, L. ALVES e R. SILVA, "Corrosion of 15th and early 16th century stained glass from the monastery of Batalha studied with external ions beam," *Materials Characterization*, vol. 62, pp. 211-217, 2011.
- [36] J. A. MENDES, *Estudos do Património - Museus e Educação*, Coimbra: Imprensa da Universidade de Coimbra, 2009.
- [37] S. KOOB, *Conservation and care of glass objects*, London: Archetype Publications, 2006.
- [38] H. PAYNE, *Organic coating technology. Oils, resins, varnishes and polymers*, vol. 1, New York: JohnWiley & Sons, 1961.

ANEXO 1



Figura 1 - Fachada da Igreja de S. Roque - Lisboa

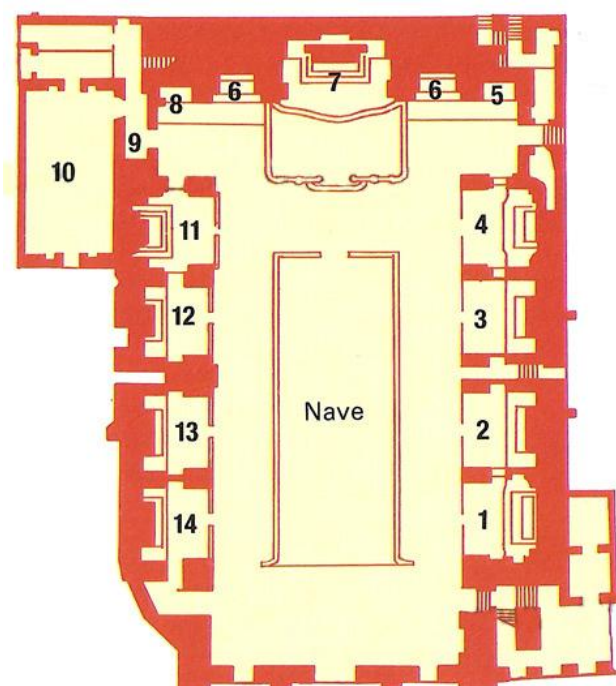


Figura 1.1 - Planta da Igreja:

- 1) Capela de Nossa Senhora da Doutrina 2) Capela de S. Francisco Xavier 3) Capela de s. Roque 4) Capela do Santíssimo 5) Capela da anunciação
- 6) Altares relicários 7) Capela Mor 8) Altar da Santíssima Trindade 9) Altar do berço 10) Sacristia 11) Capela de S. João Baptista 12) Capela de N. Sra. da Piedade 13) Capela de Santo António 14) Capela da Sagrada Família



Figura 1.2 – Capela de São João Baptista; Igreja de São Roque - Lisboa

ANEXO 2 – DESCRIÇÃO DOS PAINEIS E PAVIMENTO

“Baptismo de Cristo”

O painel do retábulo é o de maiores dimensões e está dividido em três partes que vieram separadas de Roma para Lisboa em 1751. Representa o “Baptismo de Cristo” (Figura 1a) por S. João Baptista, seu primo (Figura 1b), estando a assistir a Virgem Maria e uma outra figura feminina, possivelmente uma das três-Marias (Figura 1c) [1]. Maria aparece nestas representações, geralmente sempre de manto azul, por ser uma cor ligada à pureza e à tranquilidade. Todo este retábulo está repleto de símbolos cristãos que representam o Espírito Santo. Na parte superior, observa-se a figura de Deus, acompanhado por três anjos (Figura 2a), que estende a sua mão, um dos símbolos do Espírito Santo [33]. Sobre na cabeça de Cristo observa-se a pomba do Espírito Santo, também ela símbolo tradicional do Espírito Santo na iconografia cristã; e consequentemente observam-se as nuvens e a luz, símbolos inseparáveis nas manifestações do Espírito Santo [2] [3]. Para os cristãos, as nuvens negras ou luminosas revelam o Deus vivo e salvador. Existem ainda a presença de dois anjos na parte inferior, podendo ainda observar-se as águas do rio Jordão aqui representadas transparentes e luminosas (Fig. 2b).

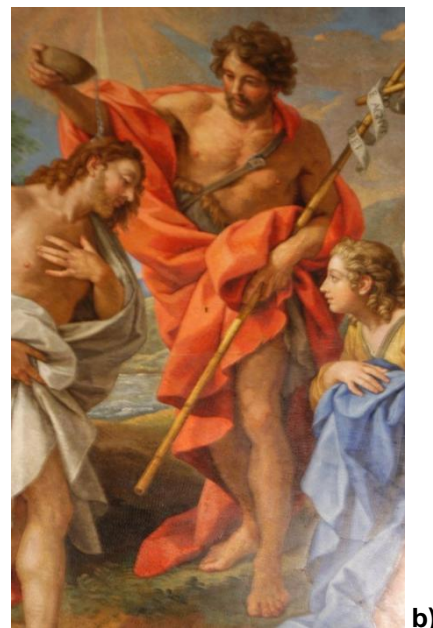


Figura 1 – a) Painel central “Baptismo de Cristo”; **b)** Pormenor do painel “Baptismo de Cristo” – João Baptista a baptizar seu primo; **c)** Pormenor do painel “Baptismo de Cristo”, onde se nota a presença de Maria, Mãe de Jesus e outra das três-marias

7 Na Bíblia, as três-marias são: Maria Mãe de Jesus, Maria Madalena e Maria de Magdala.



a)



b)

Figura 2 – a) Pormenor da parte superior do painel “Baptismo de Cristo”, em que se observa a presença de Deus e três anjos; **b)** Pormenor da parte inferior do painel “Baptismo de Cristo”.

“Pentecostes”

O painel do lado do evangelho⁸, representa o “Pentecostes”⁹ (Figura 3), em que Maria (de manto azul) está no cenáculo - lugar onde Jesus se costumava reunir com os apóstolos antes de morrer - com os doze apóstolos e descem sobre eles línguas do Espírito Santo em forma de fogo [2] [3]. Para os cristãos, o fogo simboliza a energia transformante dos actos do Espírito Santo [2]. Está também representada uma pomba branca, também ela símbolo tradicional do Espírito Santo na iconografia cristã [2].



Figura 3 – Pormenor da parte inferior do painel “Baptismo de Cristo”.

⁸ Lado do altar que fica à esquerda dos assistentes

⁹ Vinda do Espírito Santo sobre os Apóstolos no Cenáculo.



Figura 3.1 – Pormenor do painel “Pentecostes” – Maria entre dos apóstolos no Cenáculo

“Anunciação do anjo”

O painel do lado da epístola¹⁰, representa a “Anunciação do anjo” (Figura 4) pelo Arcanjo Gabriel. A Virgem Maria (novamente com manto azul) encontra-se ajoelhada sobre uma nuvem em frente do arcanjo Gabriel, com uma expressão no rosto que traduz a dolorosa ansiedade expressa pela nobre frase *“Quomodo fiet istud?”*¹¹ [3]. Nesta cena, o Arcanjo Gabriel anuncia a Maria que vai ter um filho e coloca-lhe o nome de Jesus [2]. Mais uma vez está presente a pomba do Espírito Santo.



Figura 4 – Painel lateral da “Anunciação”

¹⁰ Lado do altar que fica à direita dos assistentes.

¹¹ “Como pode isto ser?”



Figura 4.1 - a) Pormenor do painel “Anunciação” – Virgem Maria; **b)** - Pormenor do painel “Anunciação” – Arcanjo Gabriel

“Esfera armilar”

No pavimento, está representada uma esfera armilar (Figura 5a) – divisa de D. Manuel – em campo elíptico, emoldurado por uma cercadura de grandes rosas em festão (Figura 5b). Inicialmente foram desenhadas em Roma as armas reais, mas esta ideia foi reprovada em Lisboa por ser considerada indigna, pois as armas reais continham as cinco chagas de Cristo, que era indigno que servissem de piso [1] [4]. No entanto, não se sabe o motivo pelo qual foi preferida a esfera armilar uma vez que o pensamento religioso era o guia crítico.

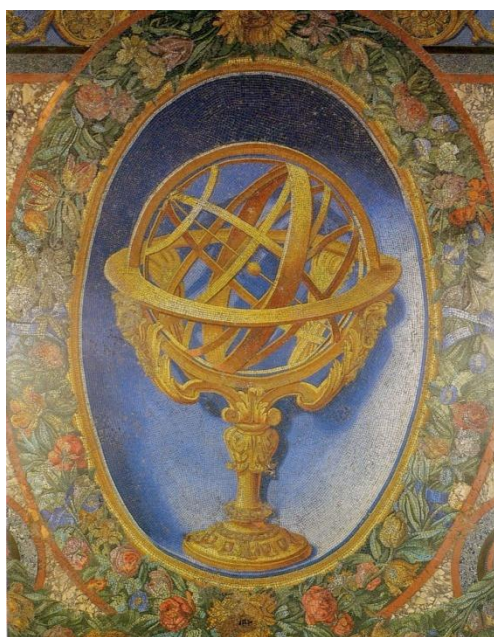


Figura 5 – a) Esfera armilar do pavimento em campo elíptico; b) Pormenor de uma flor do festão de flores que rodeia a esfera armilar.

ANEXO 3 – CONSERVAÇÃO E RESTAURO

Campanhas de beneficiação da Igreja de S. Roque

A intervenção de conservação e restauro da igreja inscreveu-se num programa de beneficiação da Igreja de S. Roque, iniciada com o reforço estrutural do monumento entre 1997 e 1998 e continuado com o restauro da pintura quinhentista do tecto, em 2001. Seguidamente foi realizado o restauro de todas as capelas laterais e altar-mor da igreja, e mais recentemente a implementação de um novo sistema de iluminação e beneficiação da fachada [5]. Em 2007 a Santa Casa da Misericórdia de Lisboa deu início a um rigoroso processo de análise do estado de conservação dos revestimentos da capela, dando prioridade aos que apresentavam problemas de conservação mais complexos: as composições em mosaico. Para o efeito, contratou a equipa liderada por Carlo Stefano Salerno, do *Istituto Centrale per il Restauro di Roma*, que em colaboração com a *Stazione Sperimentale del Vetro* (Murano, Veneza), realizou análises laboratoriais a pequenas amostras de mosaicos de quatro cores diferentes que apresentavam uma camada de corrosão à superfície e cujos resultados foram publicados em 2008 [5][6].

Neste contexto, a Capela de S. João Baptista foi a última a ser intervencionada, com o seu início em 2010 com a intervenção de conservação e restauro dos elementos pétreos e os bronzes dourados. Os resultados obtidos, assim como os subsequentes testes de limpeza realizados em 2008 às composições em mosaico, permitiram identificar pela equipa de restauro¹² uma metodologia para a intervenção na capela, que teve início em Setembro de 2011 [5]. Foi nesta equipa que a autora da presente dissertação foi inserida, cumprindo o plano de restauro dos mosaicos, previamente estipulado pela equipa contratada.

Estado de conservação dos mosaicos vítreos

Os painéis da capela de S. João Baptista encontravam-se num estado de conservação relativamente estável. No entanto, algumas tesselas apresentavam desgaste, manifestado através de riscos bem visíveis com luz rasante. Existiam ainda algumas fissuras e lacunas no mosaico. Uma percentagem considerável de tesselas de cores vermelhas, laranjas e tons de pele exibiam uma camada cinzenta de degradação, fenómeno idêntico ao observado nos painéis da Basílica de São Pedro em Roma (Figura 2) [7]. Esta camada de degradação visível à vista desarmada, foi considerada como interferente na leitura da obra e como tal deveria ser removida. A cobrir todos os painéis existia uma cera protectora que escureceu ao longo dos séculos e que tornava as cores dos mosaicos mais escuras embora não impedisse a leitura dos mesmos. Esta cera era colocada com o intuito de isolar e impermeabilizar a superfície do mosaico do ambiente externo [7]. No entanto, não impediu o fenómeno de alteração de algumas tesselas.

¹² Enrico Montanelli - Conservazione e Restauro de Opere d'Arte e Beni Culturali, e Carlo Stefano Salerno do Istituto Centrale per il Restauro di Roma.

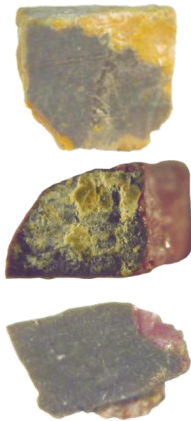


Figura 1 - Exemplo da corrosão das tesselas.



Figura 2 – “São Miguel e o dragão” - pormenor. Basílica de São Pedro, Roma.

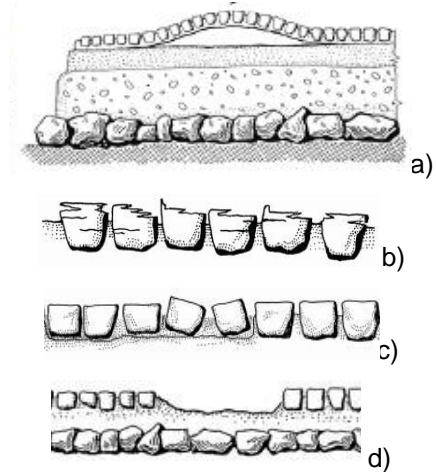


Figura 3 – Esquema dos problemas encontrados nas tesselas do pavimento; **a)** protuberância; **b)** tesselas fraturadas; **c)** tesselas com destacamento; **d)** zonas de lacunas [35]

O pavimento encontrava-se com várias deformações ao nível do nivelamento. Várias zonas apresentavam protuberâncias, isto é, uma deformação ascendente do mosaico acima do nível original da superfície (Figura 3a), assim como algumas fissuras, não pondo no entanto em causa, a estabilidade da obra. Havia ainda algumas tesselas que se apresentavam fraturadas e que se encontravam deterioradas (Figura 3b) e outras com algum destacamento (Figura 3c). Apresentava ainda zonas de lacunas, ainda que de pequena dimensão, nas tesselas (Figura 3d) [8]. Finalmente, a cera protectora encontrava-se muito enegrecida, dificultando a leitura do pavimento, quer a nível de composição iconográfica quer a nível da percepção das cores. Seguidamente, encontram-se os mapeamentos referentes aos três painéis de mosaicos e ao pavimento.



Figura 4 – Pormenor de fissuras presentes nos painéis.



Figura 5 – Exemplo de tesselas do pavimento que apresentam destacamento.



Figura 6 – Exemplo de tesselas deterioradas no pavimento.

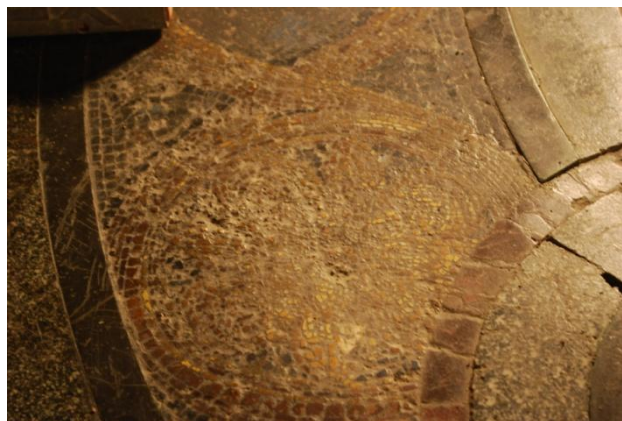


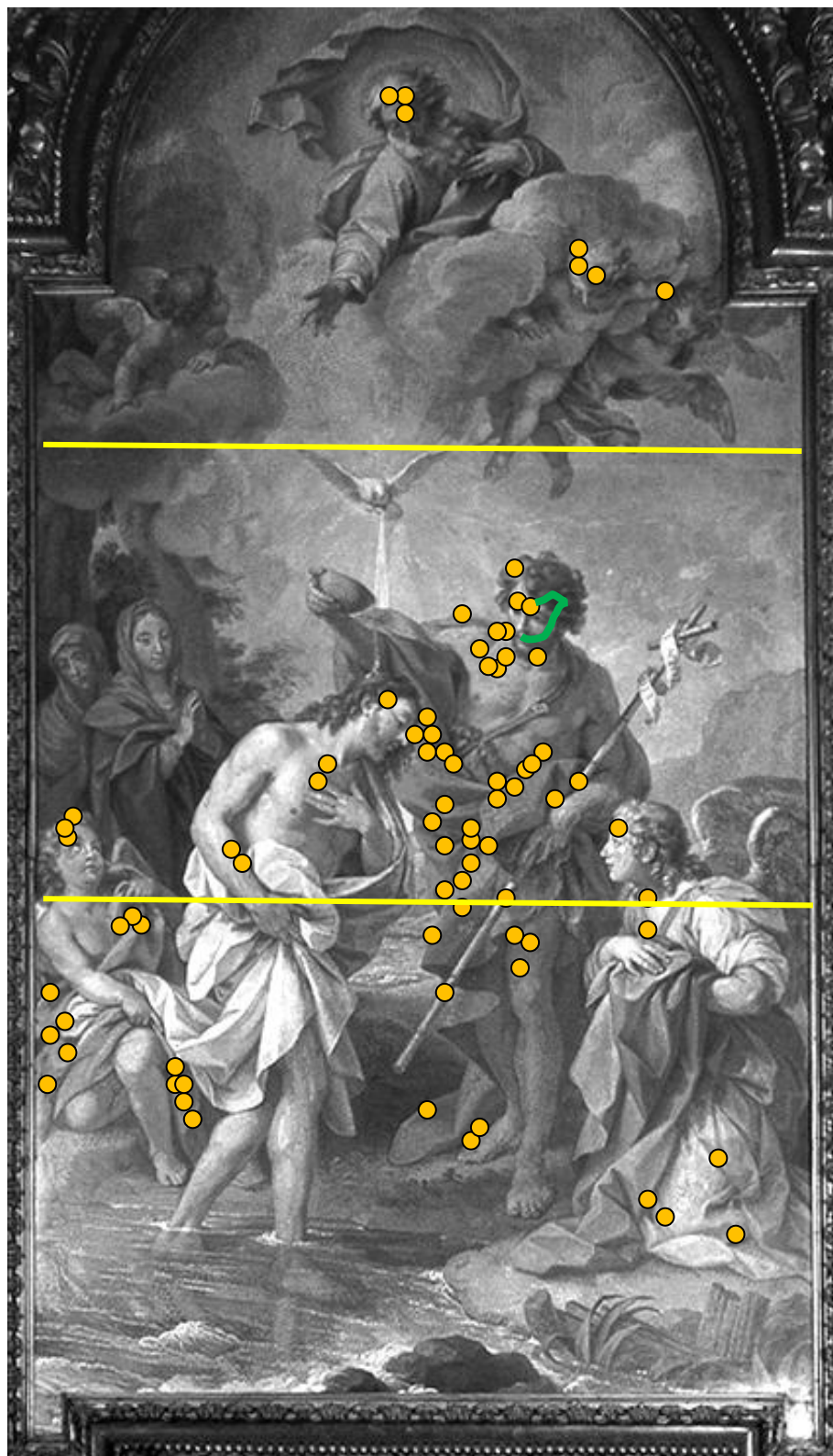
Figura 7 – Cera enegrecida na superfície do mosaico do pavimento.



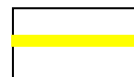
Figura 8 – Lacuna no mosaico do pavimento.

Mapeamento Patológico dos painéis de mosaico vítreo

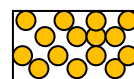
“Baptismo de Cristo”



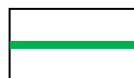
LEGENDA



Divisão do painel

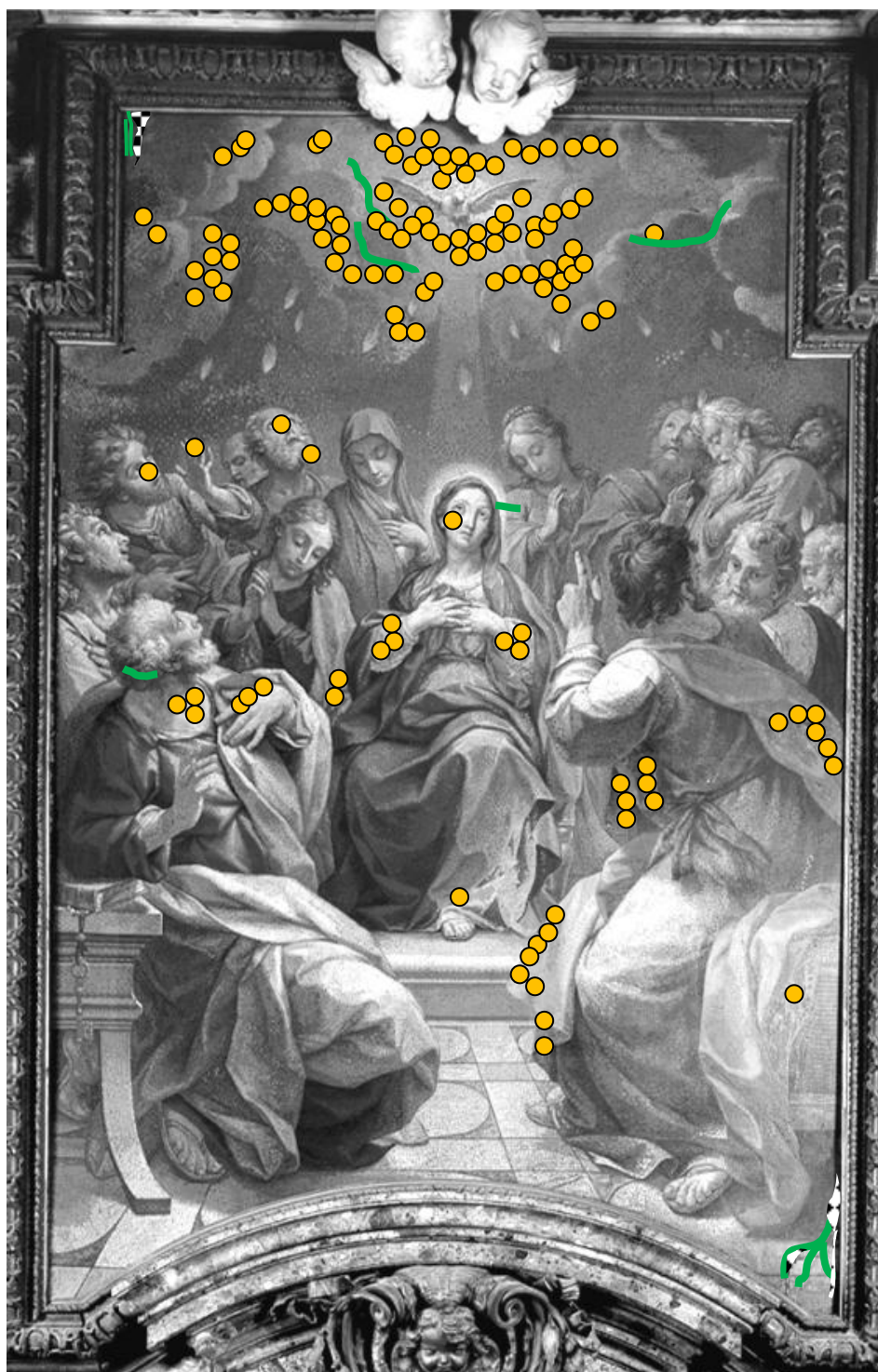


Grupos de tesselas
com degradação
cinzenta

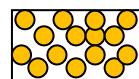


Fissuras

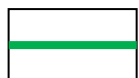
“Pentecostes”



LEGENDA



Grupos de tesselas
com degradação
cinzenta

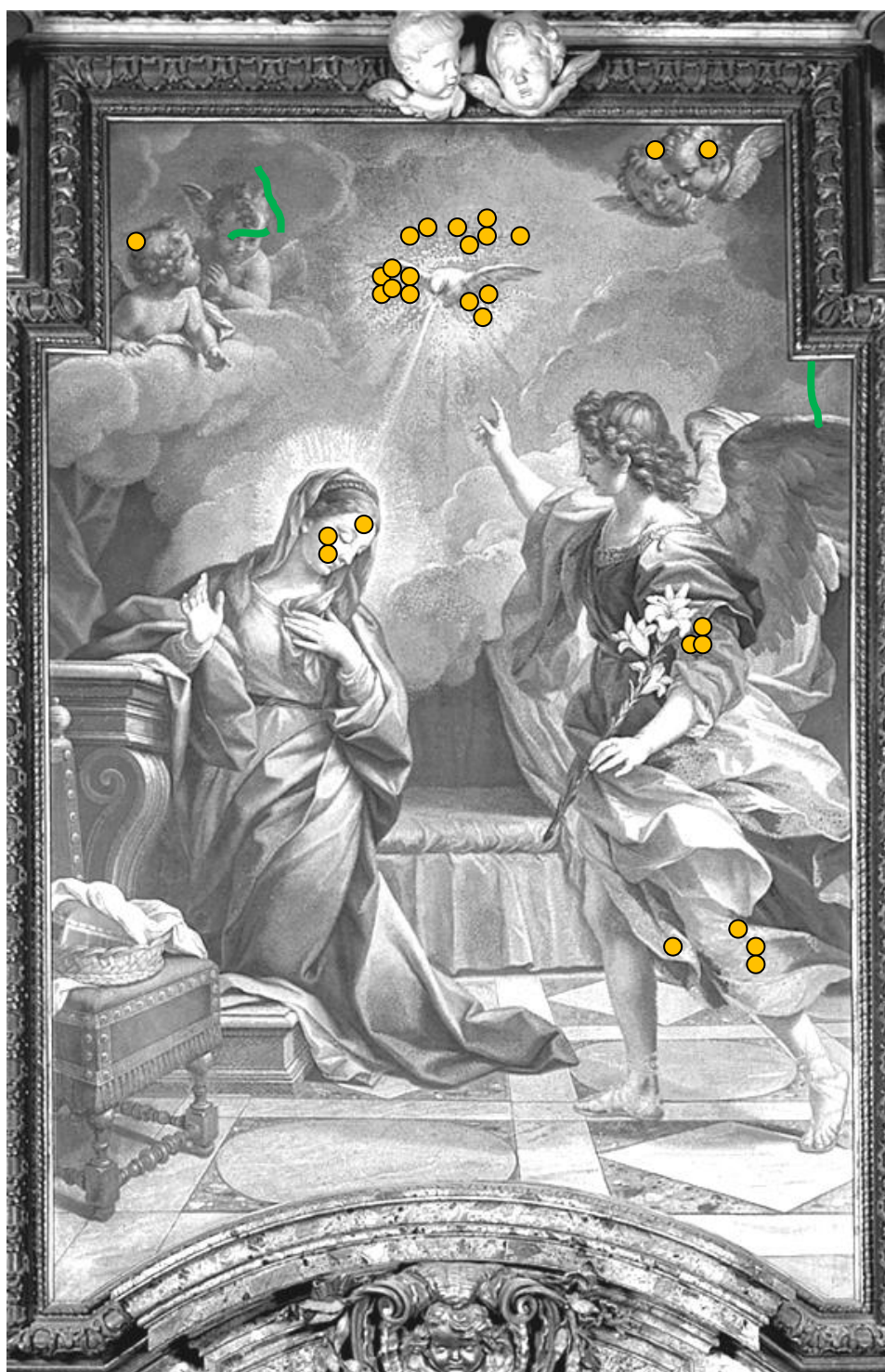


Fissuras

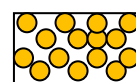


Lacunas

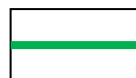
“Anunciação”



LEGENDA



Grupos de tesselas
com degradação
cinzenta

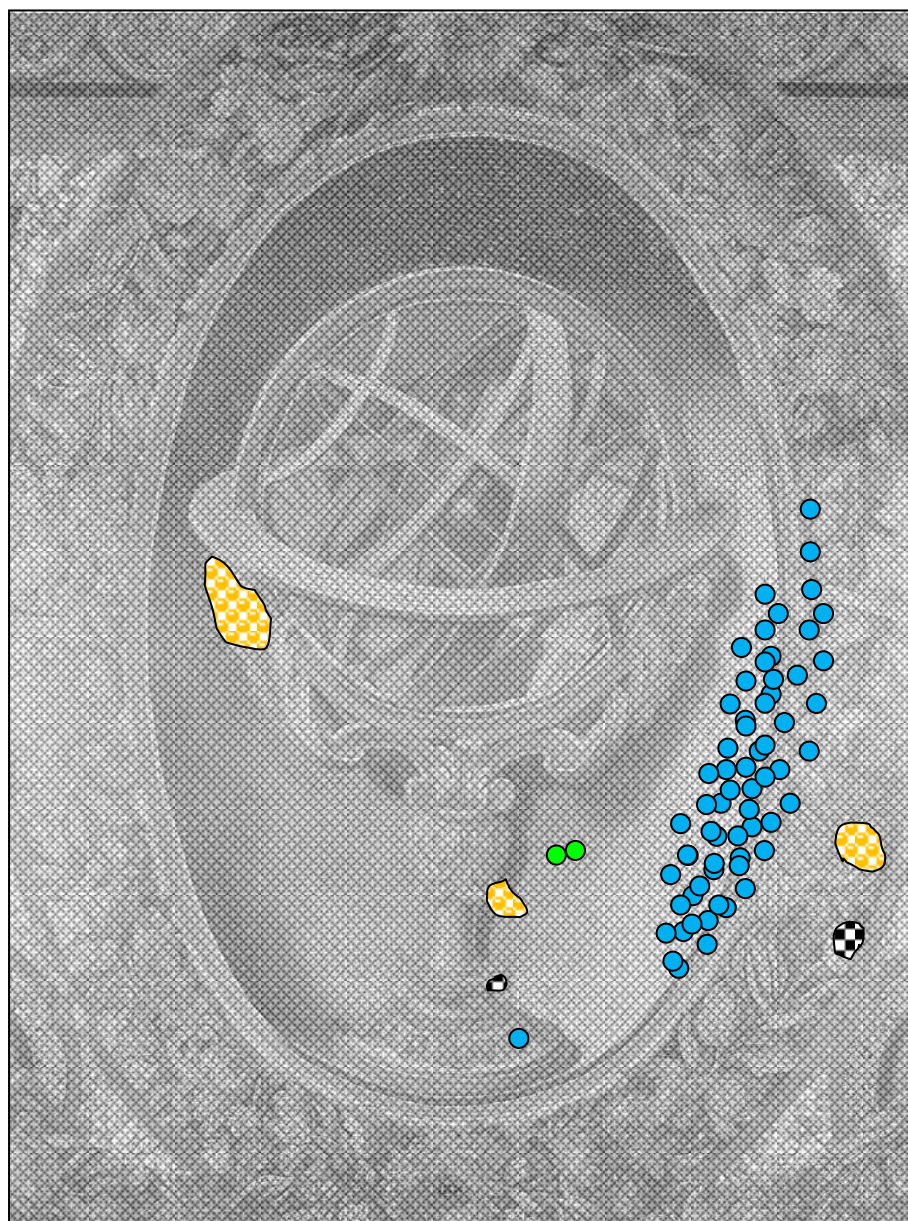


Fissuras

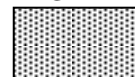


Lacunas

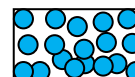
“Esfera armilar”



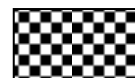
LEGENDA



Cera protectiva
enegrecida
acentuadamente



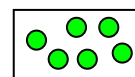
Deformações no
nivelamento



Lacunas



Tesselas
desgastadas



Tesselas soltas

Procedimento de conservação e restauro

A metodologia da intervenção foi previamente definida, como se disse anteriormente, por uma equipa italiana coordenada pelo professor Carlo Stefano Salerno do *Istituto Centrale per il Restauro di Roma*, e Enrico Montanelli de *Conservazione e Restauro d'Opere d'Arte e Beni Culturali*. A intervenção nos painéis e no pavimento tiveram procedimentos diferentes. O responsável pela equipa (Carlo Stefano Salerno) esteve sempre presente durante os trabalhos de conservação e restauro, caso surgissem problemas inesperados.

- **Intervenção no pavimento**

A intervenção no pavimento consistiu em três fases distintas: limpeza das tesselas, consolidação e correcção de desnivelamentos (tais como descontinuidades e/ou pertuberâncias no pavimento), e aplicação de uma camada de protecção. Os processos de limpeza foram previamente testados de forma a assegurar que seriam compatíveis com os mosaicos e com a sua conservação.

Limpeza

A intervenção iniciou-se por remover a camada de sujidade superficial e depois a camada de cera e resina já enegrecida. Inicialmente esta remoção efectuou-se mecanicamente com um bisturi e numa segunda fase com um solvente. A figura 9 ilustra as três fases diferentes do processo de limpeza: antes da limpeza, depois da limpeza mecânica e depois da limpeza com solvente.

Limpeza mecânica:

Foi usado um bisturi para remover a mistura de cera e resina que estava na superfície das tesselas e também em torno das mesmas. No entanto algumas tesselas necessitaram de estabilização antes da limpeza, pois o mosaico estava frágil em algumas áreas. Para esta estabilização foi utilizado o adesivo Primal® B60-A¹³.

Limpeza com solvente:

Foi aplicado White spirit® com cotonetes. Algumas áreas precisaram de um solvente mais forte, e como tal foi usada água régia desmineralizada.

Depois deste processo teve-se o cuidado de voltar a limpar com o bisturi para que a sujidade não se acumulasse em torno das tesselas.

¹³ Dispersão aquosa de polímero acrílico. Produtor: Attrezzature per il restauro.

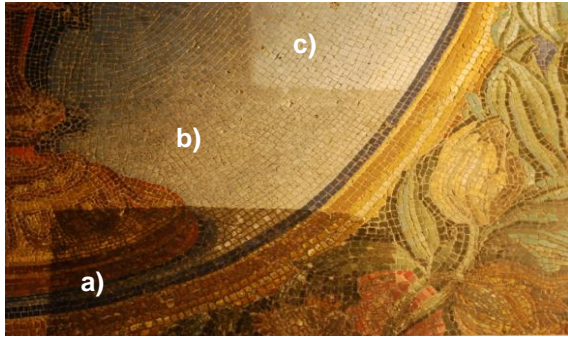


Figura 9: Três estados de limpeza: **a)** antes da limpeza; **b)** depois da limpeza mecânica com bisturi; **c)** depois da limpeza com solvente.



Figura 10: Aplicação do adesivo Primal®, para obter uma boa adesão do pavimento; Protecção com gaze e PB72®.

Consolidação e nivelamento de algumas zonas do pavimento

Estas consolidações foram efectuadas apenas em algumas zonas mais deformadas que colocavam em perigo a estabilidade e conservação do pavimento. Muitas deformações foram deixadas ficar por não colocarem a obra em perigo de estabilidade.

Algumas áreas do pavimento estavam em perigo de destacamento por existirem zonas com fraca coesão. Foi necessário remover a argamassa antiga e aplicação de uma nova de modo a nivelar o pavimento. Foi feita uma velatura com gaze e Paraloid® B72 (30% em acetona) (m/v) para colocar por cima dos mosaicos durante o processo de nivelamento, para evitar uma possível desintegração do mosaico (Figura 5).

Um adesivo (Primal®) foi aplicado para criar coesão entre a argamassa e o pavimento e assim nivelar todas as áreas possíveis que criassem problemas de estabilidade. O mesmo adesivo foi usado em sítios do pavimento que estivessem com fraca coesão.

Camada de protecção

O último passo da intervenção do pavimento foi a aplicação da camada protectora com Paraloid® B-72 3% (v/m) numa mistura do solvente MEK® (methyl ethyl ketone) e álcool isopropílico, seguida da aplicação de cera microcristalina.

- **Intervenção nos painéis**

A intervenção dos painéis dividiu-se em duas fases: limpeza das tesselas e aplicação de uma camada protectora. Durante a limpeza a maior preocupação foi assegurar que a cera colorida entre as tesselas não era removida.

Limpeza

A limpeza das tesselas desenrolou-se em duas fases: limpeza com solvente e limpeza mecânica.

Limpeza com solvente:

- O solvente White spirit® foi o principal solvente usado (Figure 6), mas no painel central “Baptismo de Cristo” a camada enegrecida permanecia. Depois do white spirit®, foi usada para retirar essa camada enegrecida, uma mistura de água com uma percentagem pequena de amónia e water (3:1) e MEK® (methyl ethyl ketone). Este painel apresentava-se mais negro que os laterais possivelmente devido a velas que eram colocadas no altar quando a capela estava aberta ao culto.

Limpeza mecânica:

Para as tesselas corroídas, foi retirada a camada de corrosão, deixando à vista a cor original do vidro (figura 6). Para remover esta camada, inicialmente foi usado uma “multi-ferramenta” Dremel®, no entanto optou-se por usar um bisturi, pois permitia movimentos mais controlados (Figure 5). No entanto esta limpeza mecânica foi efectuada em tesselas que podiam dificultar a correcta leitura do painel.

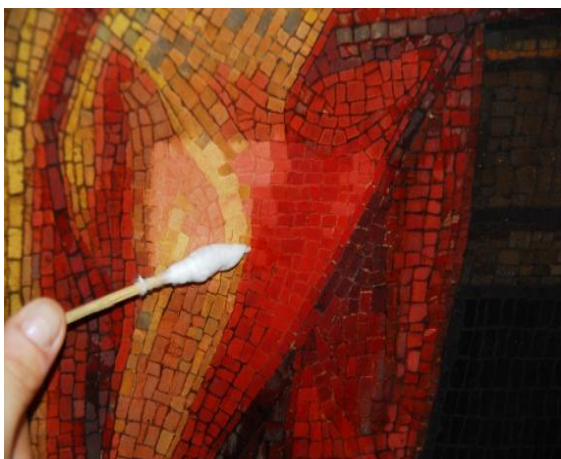


Figure 11: Limpeza com solvente

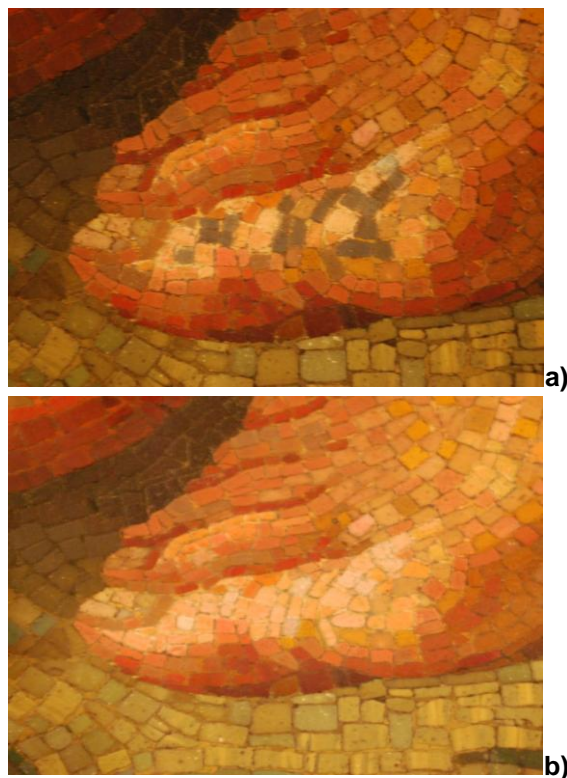


Figure 12: Pormenor do painel "Baptismo de Cristo", onde se observam as tesselas com corrosão (a), e depois da limpeza mecânica (b).

Aplicação da camada de protecção

O último passo na intervenção dos painéis foi a aplicação de uma camada de protecção. Foram aplicadas três camadas de Paraloid® B72 3% (m/v) numa mistura do solvente à base de MEK® (methyl

ethyl ketone – metil etil cetona) e álcool isopropílico (C_3H_8O), seguido de uma camada de cera microcristalina (Renaissance®¹⁴).

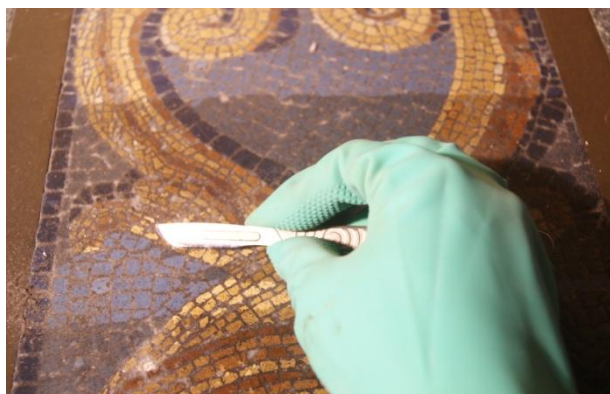


Figura 13 – Limpeza mecânica

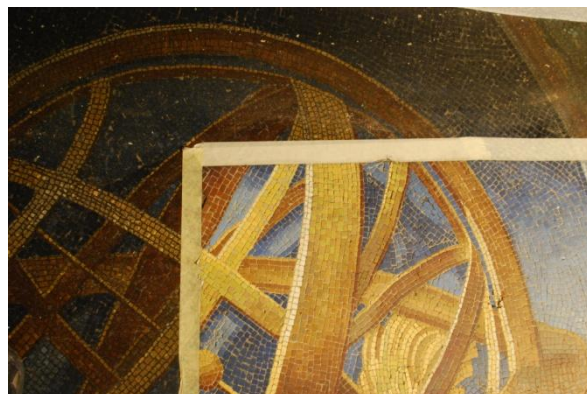


Figura 14 – Diferença entre a zona suja e limpa (mecanicamente e com solvente)



Figura 15 – Aplicação do adesivo para nivelamento do pavimento.

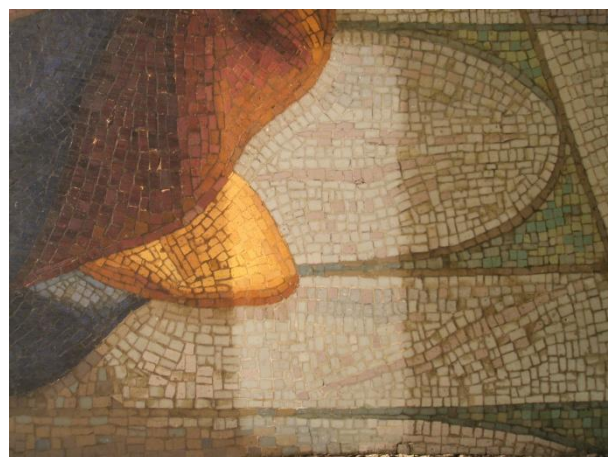


Figura 16 – Diferença entre a zona suja e limpa (mecanicamente e com solvente)

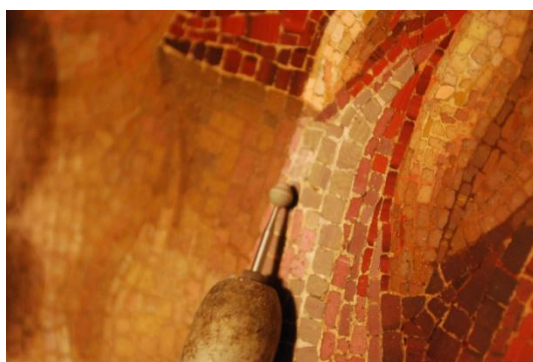


Figura 17 – Limpeza mecânica de algumas tesselas dos painéis com Dremel®

¹⁴ Produtor: Picreator Enterprises Ltd: London; England.

Considerações finais

A difícil leitura dos painéis e pavimento, originada pelo facto de a camada de cera se apresentar enegrecida, e algumas das tesselas (tons de pele, vermelhas, laranjas e rosas) apresentarem uma camada de corrosão superficial, foi o ponto de partida para a intervenção de conservação e restauro em questão. Esta intervenção realizou-se no âmbito do programa de beneficiação da Igreja de S. Roque com o objectivo de reavivar todo o esplendor que se havia perdido nesta obra do século XVIII. Curiosamente, foi D. João V, quem encomendou esta capela, que com o alvará de 20 de Agosto de 1721, introduziu em Portugal a salvaguarda do património [9]. Ainda que a intervenção tenha consistido maioritariamente na limpeza dos mosaicos, levantaram-se algumas questões éticas relativamente à remoção da camada de corrosão das tesselas. Além da irreversibilidade do processo, o problema prendia-se com o facto de, ao remover a camada de corrosão, estar a expor-se vidro original às condições ambientais que levaram à formação da primeira camada de corrosão. Assim, procedeu-se apenas à remoção das crostas de corrosão no mínimo de tesselas possível, aquelas que prejudicavam seriamente a leitura da obra, e seguindo um plano de intervenção minimalista nos mosaicos de vidro. Foi ainda aplicada uma camada de protecção, cujo objectivo foi criar uma barreira que impedisse ou dificultasse o processo de formação das crostas de corrosão. É importante referir também que este processo está ainda a ser estudado e que os resultados do estudo poderão conduzir a uma estratégia de conservação preventiva mais adequada especificamente ao caso dos mosaicos vítreos.

Para a camada de protecção foi usado o adesivo Paraloid B72® (copolímero de metilacrilato e etilmetacrilato) [10], como já foi referido no procedimento experimental. Este pode ser usado como uma película para vidro [10], e neste caso foi usado para servir de camada intermédia entre o mosaico e a cera microcristalina que foi colocada posteriormente. Steven Koob [38] sugere que este revestimento deva ser aplicado com uma concentração de 10% (v/v) em acetona. A maioria dos autores recomendam o uso de cera como revestimento de uma película de resina para reduzir o brilho da superfície ou proteger a superfície da sujidade [8]. Para esta camada de protecção (que evita que os mosaicos estejam expostos ao ambiente atmosférico) foi utilizada uma cera microcristalina, por ser uma cera mais resistente, mais flexível e com menos brilho do que uma cera de parafina por exemplo, até porque menos brilho elimina destaques de relevo [46]. Foi usada a cera cristalina Renaissance®, que também é indicada para esta função, é solúvel em acetona se for necessária a sua remoção ou substituição, e é insolúvel em MEK®, Etanol e álcool isopropílico (C_3H_8O). A intervenção respeitou portanto o conceito de retratibilidade, em que nenhum material utilizado possa colocar em causa uma futura intervenção na obra.

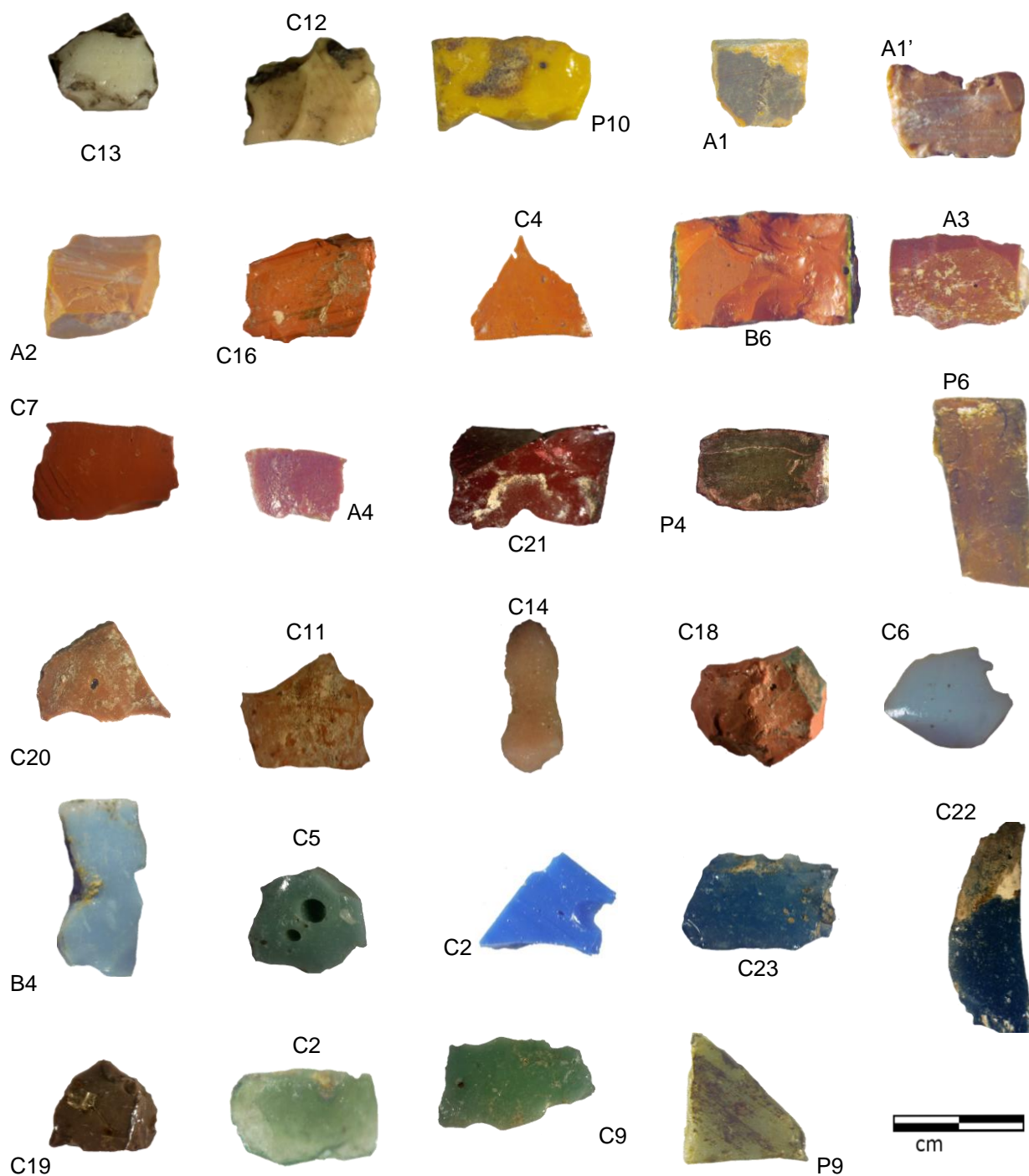
Foi elaborada uma memória descritiva do processo de intervenção acompanhada de fotografias, para eventuais esclarecimentos futuros. Quer no pavimento, quer nos três painéis, foi deixada uma área mínima (e em local que não interferisse na leitura da obra), de como as tesselas se apresentavam antes da intervenção (cobertas com a cera enegrecida) (Figura 18 a), o que ajuda a diferenciação visual das áreas intervencionadas em relação ao estado de conservação dos mosaicos antes da intervenção.



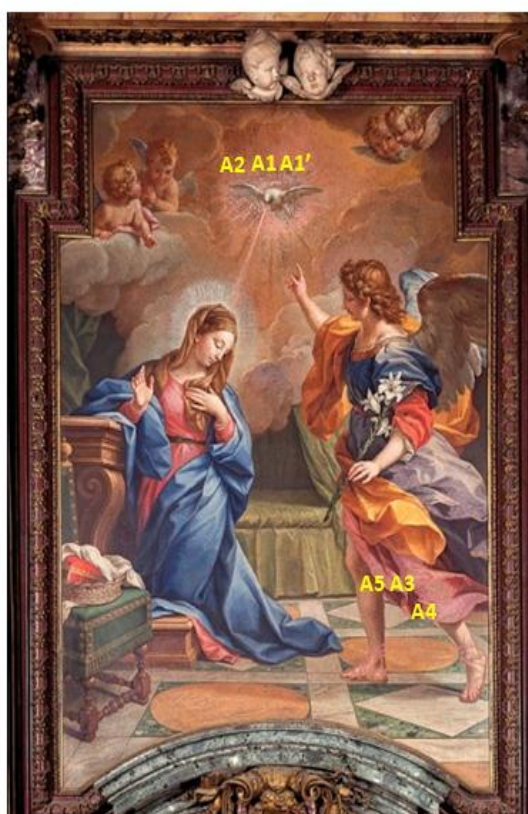
Figura 18 – a) Apontamento deixado para observação de como se encontravam os painéis antes da intervenção;
b) Pormenor de tesselas com camada de corrosão à superfície.

É essencial levar a cabo uma monitorização da capela, assim como estipular um plano de conservação preventiva. Um simples controlo de humidade relativa e temperatura pode fazer grande diferença no que diz respeito à manutenção de obras de arte. No caso da capela, como contém mosaicos vítreos e para evitar desenvolvimento de corrosão, deve manter-se a humidade relativa controlada entre os 40-45%, evitando flutuações acima dos 70%, com uma temperatura indicada de 22°C [11]. Contudo, o plano de monitorização deverá ser traçado para toda a capela e integrado com o resto da igreja, uma vez que está em causa a conservação de uma grande diversidade de materiais como, por exemplo, bronzes, pedra e madeiras. Os poluentes gasosos, assim como as partículas no ar, devem também ser controlados. Finalmente, será da maior importância monitorizar as tesselas de vidro cuja camada de corrosão foi removida, de forma a prevenir um novo desenvolvimento da mesma [10].

ANEXO 4 – AMOSTRAS ESTUDADAS



ANEXO 5 – MAPEAMENTO DA LOCALIZAÇÃO DAS AMOSTRAS



ANEXO 6 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS PADRÕES UTILIZADOS EM μ -EDXRF

Lista da composição química dos padrões utilizados em μ -EDXRF

Composição (% m/m) do padrão CMOG C e SGT 8 (<i>Corning Museum of Glass e Society of Glass Technology</i>)		
Óxidos	CMOG C (Plumbico)	SGT 8
Na₂O	1,07	0.23
As₂O₃	-	0.32
B₂O₅	-	0.36
CaO	5,07	<0.02
K₂O	2,84	11.85
MgO	2,76	<0.02
Al₂O₃	0,87	0.05
Fe₂O₃	0,34	0.01
TiO₂	0,79	0.02
Sb₂O₅	0,03	-
MnO	-	-
CuO	1,13	-
CoO	0,18	-
SnO₂	0,19	-
PbO	36,70	30.59
NiO	0,10	-
ZnO	0,05	-
BaO	11,40	-
SrO	0,29	-
P₂O₅	0,14	-
SiO₂*	34,30	56.34

* Os valores de sílica apresentados correspondem ao valor teórico.

ANEXO 7 – CERAS COLORIDAS

A cera colorida que preenche os espaços entre as tesselas de vidro (Figura 1.3c, pág. 9) foi analisada por μ -Raman e por μ -FTIR. Pretendeu-se identificar a natureza química da cera, assim como os compostos usados para a colorir. Para este estudo, foi possível obter apenas uma amostra de cera original, de cor castanha. As restantes amostras foram retiradas já durante a intervenção de conservação e poderão conter vestígios da cera microcristalina incolor, pelo que se consideraram apenas para a identificação dos compostos colorantes.

A análise da cera iniciou-se por μ -Raman (Figura 1) onde foram identificadas bandas a 1439 e

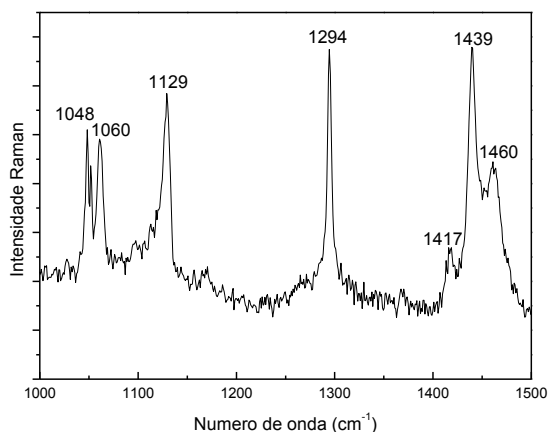


Figura 1 – Espectro de Raman onde foram identificados alguns picos como pertencentes à cera de abelha [40].

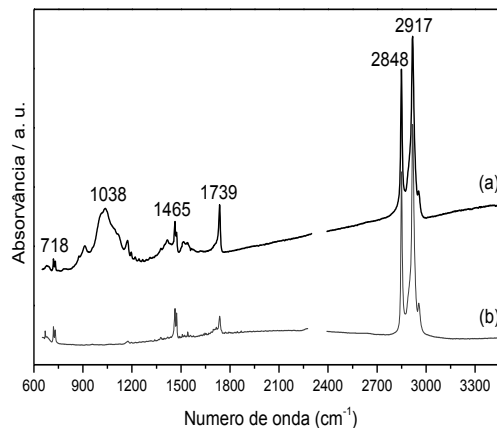


Figura 2 - Espectros de FTIR da cera analisada (a) e espectro de referência da cera de abelha (b) [41].

1460 cm^{-1} referentes às vibrações de deformação CH_2 e CH , e a banda a 1294 cm^{-1} referente à vibração de deformação $(\text{CH}_2)_2$. No entanto, como técnica complementar usou-se a técnica de μ -FTIR (Figura 2). O espectro de μ -FTIR da cera castanha exibe dois grandes picos (2848 e 2917 cm^{-1}) característicos das distensões dos grupos CH_2 existentes nas ceras, assim como duas bandas mais pequenas a 1465 cm^{-1} e 718 cm^{-1} , que sugerem tratar-se de uma cera de abelha [12] [13]. As ceras de abelha são as mais importantes utilizadas em arte e devido às suas características de forte revestimento e de solubilidade em solventes fracos é muito popular também em alguns tipos de restauros [43]. Estas ceras são uma mistura complexa de hidrocarbonetos, ácidos carboxílicos, ésteres e álcoois [40]. Na Figura 2 podem comparar-se o espectro de μ -FTIR da cera castanha analisada (a) e o espectro de referência da cera de abelha retirado da base de dados do DCR¹⁵ (b) [13].

A Tabela 3 resume os compostos identificados por μ -Raman. Estes compostos são pigmentos adicionados à cera para a colorir.

¹⁵ Departamento de Conservação e Restauro – FCT UNL

Tabela 3 - Compostos identificados por μ -Raman nas amostras de cera colorida.

Cor da cera	Vermelhão (HgS)	Vermelho de chumbo (PbO)	Amarelo de Nápoles ($\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$)	Óxido ternário (contendo Pb e Sb)	Azurite ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$)	Branco de chumbo ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$)
Branco						✓
Amarelo	✓		✓			
Laranja			✓			
Vermelho	✓	✓				
Verde				✓		
Azul	✓				✓	
Castanho	✓					

A cera usada para preencher o espaço entre as tesselas será portanto uma cera de abelha colorida com pigmentos e misturas de pigmentos. Este trabalho tinha como objectivo principal a caracterização das tesselas de vidro, tendo-se considerado também a questão das ceras para o complementar. Contudo, face aos resultados obtidos, considera-se que a composição das ceras e dos pigmentos utilizados seria um objecto de estudo relevante num trabalho futuro e mais aprofundado, possibilitando um melhor conhecimento da técnica do mosaico vítreo.

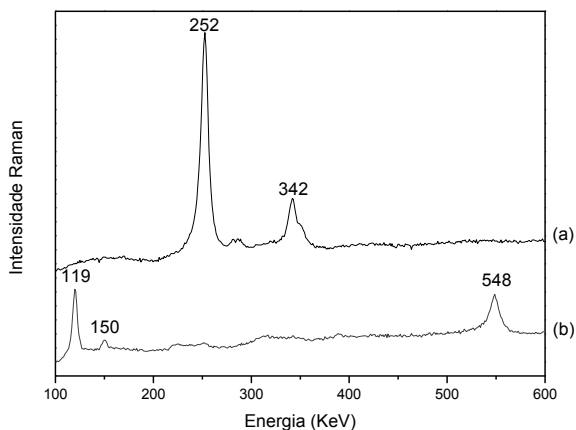


Figura 3: Espectros de μ -Raman da cera vermelha onde se identifica **a)** vermelhão e **b)** vermelho de chumbo

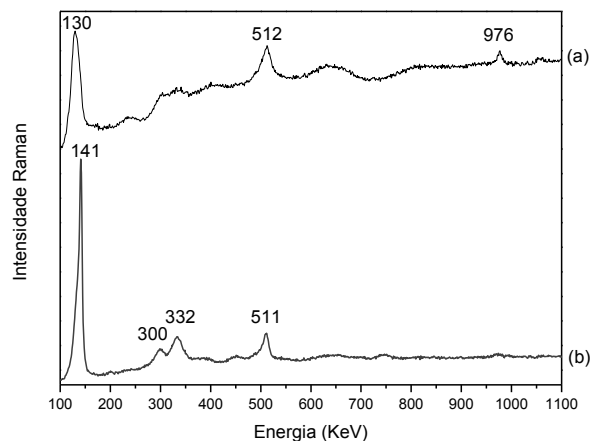


Figura 4: Espectro de μ -Raman da cera laranja onde se identifica **a)** vermelho de chumbo; **b)** amarelo de Nápoles

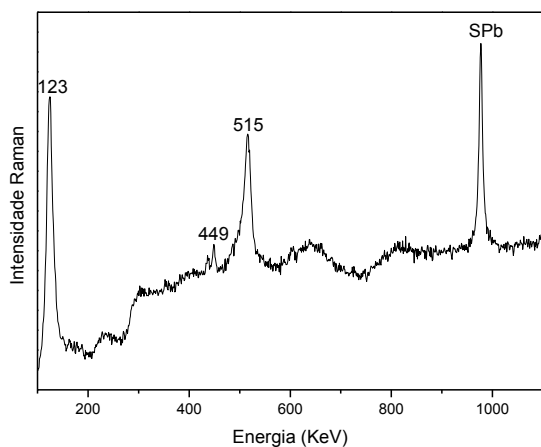


Figura 5: Espectro de μ -Raman da cera amarela onde se identifica um óxido ternário (cor amarela) e o sulfato de chumbo (SPb).

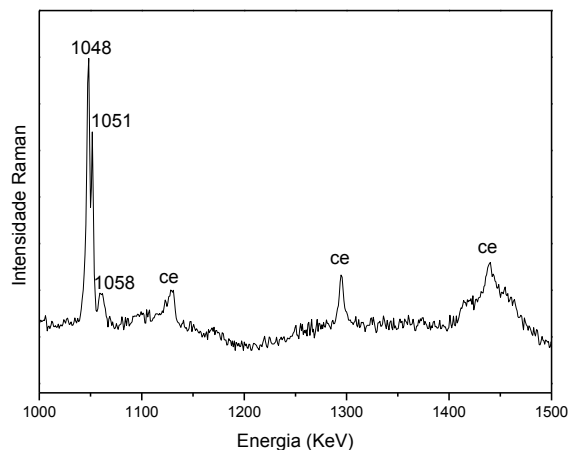


Figura 6: Espectro de μ -Raman da cera branca onde se identifica o branco de chumbo e as bandas da cera (ce)

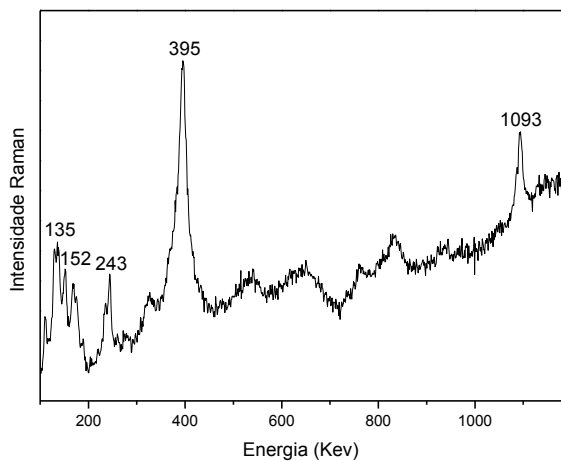


Figura 7: Espectro de μ -Raman da cera azul onde se identifica a azurite

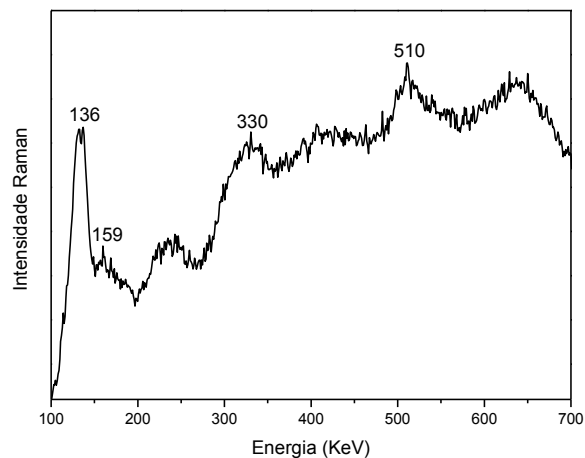


Figura 8: Espectro de μ -Raman da cera verde onde se identifica um óxido ternário.

BIBLIOGRAFIA ANEXOS

- [1] R. RAMALHO, Igreja de S. Roque - Capela de S. João Baptista; Museu de Arte Sacra, Misericórdia de Lisboa, vol. 4, Guia de Portugal artístico.
- [2] Catecismo da Igreja Católica, Coimbra: Gráfica de Coimbbra, 1993.
- [3] Bíblia Sagrada, 19 ed., Coimbra: Difusora Bíblica, 1995.
- [4] S. VITERBO, A Capella de S. João Baptista erecta na Egreja de S. Roque, Lisboa, 1900.
- [5] C. S. SALERMO, C. MORETTI, T. MEDICI, T. MORNA e M. VERITÀ, "Glass Weathering in eighteen century mosaics: The São João Chapel in the São Roque church in Lisbon," *Journal of Cultural Heritage*, pp. e37-e40, 2008.
- [6] ARFSP, "Archiv ARM.12 G 14 c.555".*Nota data dal Sig.r Filippo Valeri delli smalti fatti da Alessio Mattioli p servizio di sua Maestà di Portogallo, e consegnati nella Monitione della Rev.da Fabrica di S.Pietro del 16 Settembre 1744.*
- [7] C. S. SALERNO e C. MORETTI, "The supply of "smalti" and other materials for the mosaics of the Vatican's "Fabbrica di San Pietro", from the 16th to the 18th century," em *AIHV Annales du 17e Congrès - Glass Decoration & Enamels*, 2007.
- [8] J. SHELBY, Introduction to Glass Science and Technology, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1997.
- [9] R. P. website, "An integrated database of Raman spectra, X-ray diffraction and chemistry data for minerals.," [Online]. Available: <http://rruff.info/>. [Acedido em 15 Setembro 2012].
- [10] "Igreja de S. Roque (Lisboa).[Consult. 2012-02-18]. Disponível na www: <URL:
- [11] S. KOOB, Conservation and care of glass objects, London: Archetype Publications, 2006.
- [12] M. R. DERRICK, D. STULIK e J. M. LANDRY, Infrared Spectroscopy in Conservation Science - Scientif tools for Conservation, Los Angeles: The Getty Conservation Institute, 1999.
- [13] "<http://www.irug.org/ed2k/jcamp.asp>," [Online]. [Acedido em 18 Setembro 2012].
- [14] P. VANDENABEELE, B. WEHLING, L. MOENS, H. EDWARD, M. DE REU e G. HOOYDONK, "Analysis with micro-Raman spectroscopy of natural organic binding media and varnishes used in art.," *Analytica Chimica Acta*, vol. 407, p. 261–274, 2000.
- [15] B. ZIMNICKA e A. HACURA, "An investigation of Molecular Structure and Dynamics of Crude Beeswax by VibrationalmSpectroscopy," *Polish J. Environ. Stud.*, vol. 14, pp. 112-114, 2006.